

Tesis de Posgrado

Propiedades y actividad de catalizadores de platino soportado sobre alúminas transicionales

Choren, Eduardo Adolfo

1985

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Choren, Eduardo Adolfo. (1985). Propiedades y actividad de catalizadores de platino soportado sobre alúminas transicionales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1915_Choren.pdf

Cita tipo Chicago:

Choren, Eduardo Adolfo. "Propiedades y actividad de catalizadores de platino soportado sobre alúminas transicionales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1985.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1915_Choren.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

PROPIEDADES Y ACTIVIDAD DE CATALIZADORES
DE PLATINO SOPORTADO SOBRE ALUMINAS
TRANSICIONALES

AUTOR: EDUARDO ADOLFO CHOREN

**Tesis Presentada Para Optar
Al Titulo De
Doctor En Ciencias Quimicas**

AÑO 1985

Tesis 1915
ej. 2

...la lógica, como bien sabéis, es el órgano con el que se filosofa; pero, de la misma manera que un artífice puede ser excelente en la construcción de órganos, e indocto en saberlos tocar, así puede existir un gran lógico, que sea poco experto en saber usar de la lógica; como también existen muchos que se saben al dedillo toda la poética y resultan después incapaces de componer cuatro versos; otros dominan todos los preceptos de da Vinci, y sin embargo no sabrían pintar ni un taburete... a pintar se aprende dibujando y pintando.

Galileo

RESUMEN

Los catalizadores de metal soportado son sistemas extremadamente complejos. Uno de los aspectos mas controversiales en el estudio de estos catalizadores lo constituye la caracterización de la superficie activa. Dada la baja confiabilidad de los métodos de quimisorción y titulación actualmente en uso se propone la hidrogenación de etileno, por el método de pulsos, como reacción de prueba. El producto de la reacción, etano, puede ser medido directamente.

La titulación con pulsos de etileno de catalizadores recién reducidos (Número de Hidrogeno Activo: NHA) indica que el número de átomos de hidrógeno activo, irreversiblemente adsorbidos, puede exceder en varias veces el número total de átomos de metal presentes, sugiriendo la participación del soporte. Este número acrece con el tiempo de hidrogenación del catalizador a alta temperatura, hasta alcanzar un valor asintótico.

La determinación del HC por titulación con pulsos de hidrógeno del catalizador saturado con pulsos de etileno es simple, precisa y rápida. Es, además, más confiable que la titulación con hidrógeno de oxígeno adsorbido.

La aplicación del método al estudio de la hidrogenólisis de ciclopropano y la hidrogenación de benceno permitieron obtener la siguiente información mecanística.

Para el ciclopropano

- Todos los átomos de hidrógeno irreversiblemente adsorbidos, activos para la hidrogenación de etileno, son activos para la hidrogenólisis de ciclopropano.

Para el benceno:

- La etapa determinante de la velocidad de reacción es la formación de un complejo σ entre el anillo bencénico y un átomo de metal, en presencia de hidrógeno irreversiblemente adsorbido.

- La formación de un complejo π como condición inicial debe excluirse.

- La fijación del segundo y posteriores átomos de hidrógeno es rápida y requiere una presión parcial de hidrógeno gaseoso.

- La reacción ocupa solamente una fracción de la superficie activa, independiente del tiempo de hidrogenación del catalizador.

ABSTRACT

The supported metal catalysts are extremely complex systems. One of the most controversial topics in the study of these catalysts is the characterization of their active surface. Given the low dependability of the chemisorption and titration methods currently in use, the ethylene hydrogenation, by the pulse method, is proposed as a test reaction. The reaction product, ethane, can be measured directly.

Titration of recently reduced catalysts with ethylene pulses (Number of Active Hydrogen: NAH) shows that the number of active hydrogen atoms irreversibly adsorbed can exceed by several times the total number of metal atoms, suggesting the support participation. This number increases with the hydrogenation time of the catalyst at high temperature until it reaches an asymptotic value.

The determination of HC by titration with hydrogen pulses of the catalyst saturated with ethylene pulses is simple, precise and fast. It is also more dependable than the titration with hydrogen of adsorbed oxygen.

The application of the method to the reactions of cyclopropane hydrogenolysis and benzene hydrogenation allowed to obtain the following mechanistic information.

On cyclopropane:

- - : the irreversibly adsorbed hydrogen atoms, active for the hydrogenation of ethylene, are also active for the hydrogenolysis of cyclopropane.

On benzene:

- The reaction rate determining step is the formation of a σ -complex between the benzene ring and a metal atom in the presence of irreversibly adsorbed hydrogen.

- The formation of a π -complex as an initial condition must be excluded.

- The fixation of a second and subsequent hydrogen atoms is fast and requires a gaseous hydrogen partial pressure.

- The reaction occupies only a fraction of the catalyst active surface.

cp

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|------|
| LISTA DE ILUSTRACIONES | vi |
| LISTA DE TABLAS | viii |
| INTRODUCCION | 1 |
| CAPITULO I: ANTECEDENTES | |
| A. EL SOPORTE | 4 |
| B. EL METAL | 19 |
| CAPITULO II: PARTE EXPERIMENTAL | 26 |
| CAPITULO III: FACTORES QUE DETERMINAN EL ESTADO | |
| FINAL DEL CATALIZADOR | 38 |
| CAPITULO IV: EL NUMERO DE HIDROGENO ACTIVO | 57 |
| CAPITULO V: APLICACION DEL NAH AL ESTUDIO DE LA | |
| REACCIÓN DE HIDROGENOLISIS DE CICLOPRO- | |
| PANO Y BENCENO SOBRE PLATINO-ALUMINA .. | 78 |
| CONCLUSIONES | 105 |
| REFERENCIAS | 107 |

LISTA DE ILUSTRACIONES

CAPITULO I

| | |
|--|----|
| <u>Figura 1.</u> Secuencia de descomposición de los hidróxidos de aluminio ... | 7 |
| <u>Figura 2.</u> Diagramas de difracción de rayos X de hidróxidos de aluminio. | 8 |
| <u>Figura 3.</u> Diagramas de rayos X de alúminas transicionales | 9 |
| <u>Figura 4.</u> Secuencia de transformaciones hidrotérmicas de pseudoboehmita en boehmita | 10 |
| <u>Figura 5.</u> Poro formado por láminas | 13 |

CAPITULO II

| | |
|---|----|
| <u>Figura 1.</u> Línea de adsorción | 28 |
| <u>Figura 2a)</u> Línea de reacción | 33 |
| <u>b)</u> Línea de reacción | 34 |

CAPITULO III

| | |
|--|----|
| <u>Figura 1.</u> TGA de ácido cloroplatínico (en helio) | 40 |
| <u>Figura 2.</u> TGA de ácido cloroplatínico (en hidrógeno) | 40 |
| <u>Figura 3.</u> TGA de tetracloroplatinato de amonio (en helio) | 41 |
| <u>Figura 4.</u> TGA de tetracloroplatinato de amonio (en hidrógeno) | 41 |
| <u>Figura 5.</u> TGA de nitrito de diamínplatino (en helio) | 42 |
| <u>Figura 6.</u> TGA de nitrito de diamínplatino (en hidrógeno) | 42 |
| <u>Figura 7.</u> DTA de ácido cloroplatínico | 43 |
| <u>Figura 8.</u> DTA de tetracloroplatinato de amonio | 43 |

CAPITULO IV

| | |
|---|----|
| <u>Figuras 1a) y b).</u> TPD de catalizador saturado en hidrógeno | 59 |
| <u>Figura 2.</u> Hidrogenación de etileno en flujo (T = 273 K) | 75 |
| <u>Figura 3.</u> Hidrogenación de etileno en flujo (T = 233 K) | 76 |
| <u>Figura 4.</u> Hidrogenación de etileno en pulso (T = 223 K) | 77 |

CAPITULO V

| | |
|--|----|
| <u>Figura 1.</u> Estructura del ciclopropano | 78 |
| <u>Figura 3.</u> Mecanismo de hidrogenación del benceno de J. Rooney | 86 |
| <u>Figura 4.</u> Mecanismo de J. Volter | 86 |
| <u>Figura 5.</u> Mecanismo de A. Palazov | 86 |

LISTA DE TABLAS

CAPITULO I

| | |
|--|---|
| <u>Tabla 1.</u> Nomenclatura de los hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio ... | 6 |
|--|---|

CAPITULO III

| | |
|--|----|
| <u>Tabla 1.</u> Estabilidad térmica de algunos complejos de platino en diferentes atmósferas | 44 |
| <u>Tabla 2.</u> Reactividad y penetración de los complejos | 49 |
| <u>Tabla 3.</u> Descomposición de complejos de platino soportados sobre alúmina | 52 |
| <u>Tabla 4.</u> Características y tratamiento de los catalizadores preparados | 54 |

CAPITULO IV

| | |
|--|----|
| <u>Tabla 1.</u> Titulaciones de etileno e hidrógeno sobre catalizador <u>11</u> | 64 |
| <u>Tabla 2.</u> Titulaciones de etileno e hidrógeno sobre catalizador <u>A</u> | 65 |
| <u>Tabla 3.</u> Influencia del tiempo de reducción a 673 K. Catalizador No.10. | 66 |
| <u>Tabla 4.</u> | 66 |

CAPITULO V

| | |
|---|----|
| <u>Tabla 1.</u> Titulaciones de ciclopropano e hidrógeno sobre catalizador <u>11</u> | 79 |
| <u>Tabla 2.</u> Ciclohexano generado por la inyección de hidrógeno y benceno a catalizadores con diferente contenido de platino ... | 93 |
| <u>Tabla 3.</u> Ciclohexano generado por la inyección de pulsos sucesivos, por separado, de benceno e hidrógeno sobre catalizadores precubiertos de hidrógeno | 94 |
| <u>Tabla 4.</u> Ciclohexano generado por la inyección de pulsos de hidrógeno sobre el catalizador saturado en benceno | 95 |
| <u>Tabla 5.</u> Título de hidrógeno no activo en la hidrogenación de benceno | 96 |
| <u>Tabla 6.</u> Independencia de la cantidad de ciclohexano generado del | |

| | |
|--|-----|
| tamaño del pulso de benceno | 98 |
| <u>Tabla 7.</u> Efecto del tiempo de reducción en hidrógeno del catalizador sobre la conversión a ciclohexano generado por pulsos de benceno en flujo de hidrógeno | 102 |

INTRODUCCION

Las interfases son condiciones esenciales a la existencia de cuerpos o sistemas. El reconocimiento de que la materia posee propiedades físicas y químicas distintas en las interfases que en el seno de las fases y que los fenómenos de interfase constituyen un conjunto conceptual singular ha dado origen a nuevas disciplinas, tales como la Fisicoquímica de Superficies o la Termodinámica de Superficies o la Catálisis, que se caracterizan por la especificidad de su carácter. Las analogías entre las presiones bidimensionales y la tridimensional o entre las funciones exceso superficiales y las clásicas funciones exceso de las soluciones no ideales, por ejemplo, no pasan de meros juegos formales, pues todas constituyen entes físicos de naturaleza distinta y mutuamente irreducibles.

En la catálisis heterogénea, en particular en el tema de este trabajo, los catalizadores de metal altamente disperso sobre un soporte no conductor, esas diferencias entre seno y superficie constituyen el desafío principal del investigador. No se puede esperar que las propiedades magnéticas o electrónicas o el punto de fusión de un alambre de níquel sean los mismos que los del metal que forma pequeñas manchas monoatómicas o cristales de una fracción de nanometro depositados sobre una superficie que, en esa escala, nada tiene de homogénea. Lo mismo puede decirse de los óxidos que se utilizan normalmente como catalizadores o soportes. Tómese por caso la alúmina, la ausencia del cuarto oxígeno de un

agujero tetraédrico que contenía inicialmente un ión aluminio, que pasa a ser superficial, no puede ser considerado una perturbación en el estado de éste; geométrica y electrónicamente la nueva condición constituye un nuevo estado para el ión central y sus vecinos.

Las dimensiones atómicas o moleculares de estos fenómenos y su alta aleatoriedad explican las limitaciones que se han encontrado en la aplicación a estos sistemas de los métodos físicos que tan útiles son para el estudio de los sistemas homogéneos.

En la catálisis, ello ha obligado al uso de métodos que podrían llamarse de exploración molecular, tales como quimisorción o desorción de especies adsorbidas, o determinadas reacciones superficiales, con el objeto de establecer el número de sitios activos para una reacción dada, obtener información acerca de energías de adsorción, etc. Esta información, conjuntamente con correlaciones cinéticas empíricas, no pocas veces sospechosas de ambigüedad, pues un mismo proceso puede, con frecuencia, ser descrito por dos o más ecuaciones que responden a hipótesis diferentes, son todos los antecedentes específicos con que cuenta un ingeniero que debe diseñar un reactor, con el efecto posible de que el comportamiento de una planta nueva en régimen resulte totalmente distinto del previsto o que un cambio menor en una variable de operación produzca resultados inesperados.

En este trabajo se hace un estudio de las propiedades y condiciones de preparación de catalizadores de platino soportado en alúmina. Se analizan las limitaciones de los métodos actuales de quimisorción para la evaluación de sitios activos para la hidrogenación y se propone la hidrogenación de etileno por el método de pulsos como reacción de prueba para medir la cantidad de sitios generados durante la reducción del catalizador a alta temperatura, capaces de

adsorber irreversiblemente átomos de hidrógeno activo para la hidrogenación de olefinas. Se muestra que estos exceden la cantidad de átomos de platino presentes en medida tal que excluye la posibilidad de participación exclusiva del metal en la reacción. Sendas aplicaciones del método permiten establecer que la totalidad de átomos de hidrógeno aptos para la hidrogenación de etileno participan en la hidrogenólisis de ciclopropano y formular conclusiones mecanísticas para la reacción de hidrogenación del benceno.

I. ANTECEDENTES

I.A. EL SOPORTE.

Las propiedades catalíticas de la alúmina son conocidas desde fines del siglo XVIII (1). Sin embargo, su importancia práctica actual se asocia más con su papel como soporte de metales, óxidos y sulfuros metálicos en catalizadores industriales. Así, los catalizadores de platino y platino-rodio soportados en alúmina tienen amplia aplicación en la reformación de hidrocarburos; los llamados "CoMo", de sulfuros de cobalto y molibdeno, sobre el mismo soporte, son los más utilizados en la hidrodeshulfuración de fracciones del petróleo; los catalizadores de cromia-alúmina se usan en la conversión de parafinas en olefinas. Una aplicación reciente y, al parecer, con interesantes perspectivas, es la de soporte para inmovilizar complejos organometálicos y enzimas, catalizadores usuales en reacciones homogéneas, que de esta manera se hacen heterogéneas (3).

Las fases de alúmina mas utilizadas en la industria son la gamma y la eta.

Las propiedades mas relevantes de la alúmina desde el punto de vista catalítico son: la estructura superficial, asociada con su distribución electrónica y protónica, el área específica y la distribución de poros, características todas interdependientes. Su valor final es función de varios

factores, entre los cuales cabe señalar como principales:

a) El hidróxido u oxihidróxido precursor.

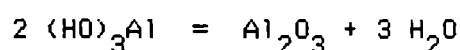
b) El régimen de calentamiento y la temperatura alcanzada durante la deshidratación.

c) La pureza química.

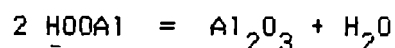
En el análisis de estos factores se utilizarán extensamente los resultados experimentales de la Memoria de Grado de Munir Dides y Ulrich Sturzenegger, dedicada al estudio sistemático de los hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio y sus transformaciones térmicas e hidrotérmicas. Ese trabajo fue dirigido por el autor.

I.A.1. Hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio.

La designación frecuente de los hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio como mono y trihidratos es inadecuada. El agua que se recoge durante la descomposición térmica es producto de la reacción entre oxhidrilos vecinos y no preexiste en la red cristalina. Así, la descomposición térmica de los hidróxidos podría representarse mediante la reacción:



y la de los oxihidróxidos:



La designación actual de las especies conocidas se registra en la Tabla 1.

La diáspora es un mineral que no ha sido producido aún en laboratorio y carece de valor como catalizador o soporte pues por descomposición térmica genera directamente alfa alúmina.

Tabla 1

Nomenclatura de los hidróxidos
y oxihidróxidos de aluminio.

| Hidróxido | Designación |
|---|-------------------------------|
| α oxihidróxido | Boehmita |
| β oxihidróxido | Diáspora |
| α trihidróxido | Gibbsita (F.) hidrangilita |
| β trihidróxido | Bayerita |
| β trihidróxido | Norstrandita |
| α oxihidróxido. $n \text{ H}_2\text{O}$ ($0,2 < n < 0,7$) | Seudoboehmita |

de Boer y col. (7) proponen como secuencia de estabilidad termodinámica el esquema siguiente:

hidróxido de aluminio amorfo < pseudoboehmita < bayerita < gibbsita < boehmita

y atribuyen la "aparente paradoja termodinámica" de que la energía de la pseudoboehmita sea mayor que el de las otras tres fases, a la alta contribución de la energía superficial en aquella. La experiencia personal del autor corrobora esta hipótesis: una bayerita o una boehmita bien cristalizadas presentan habitualmente un área específica de $5-10 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras las áreas específicas de las pseudoboehmitas se hallan habitualmente entre 250 y $400 \text{ m}^2/\text{g}$.

I.A.2. La descomposición térmica de los hidróxidos.

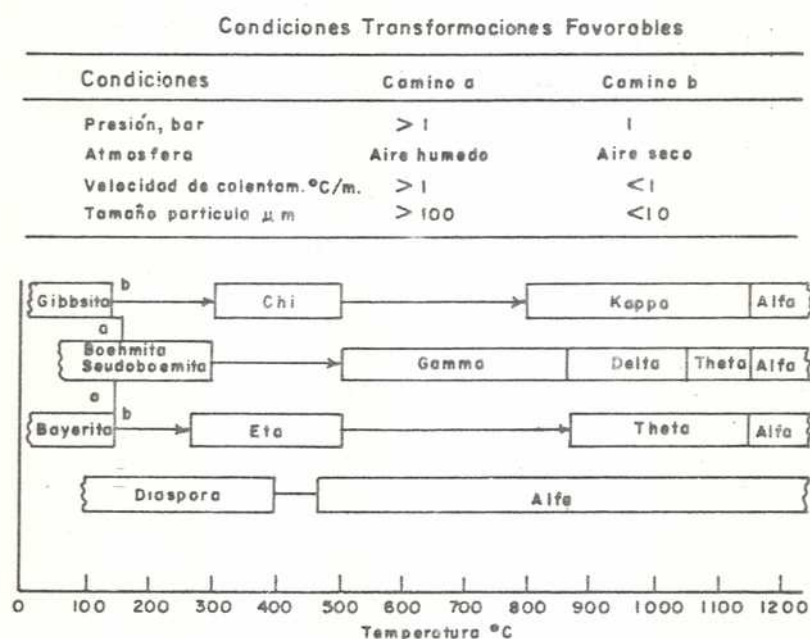
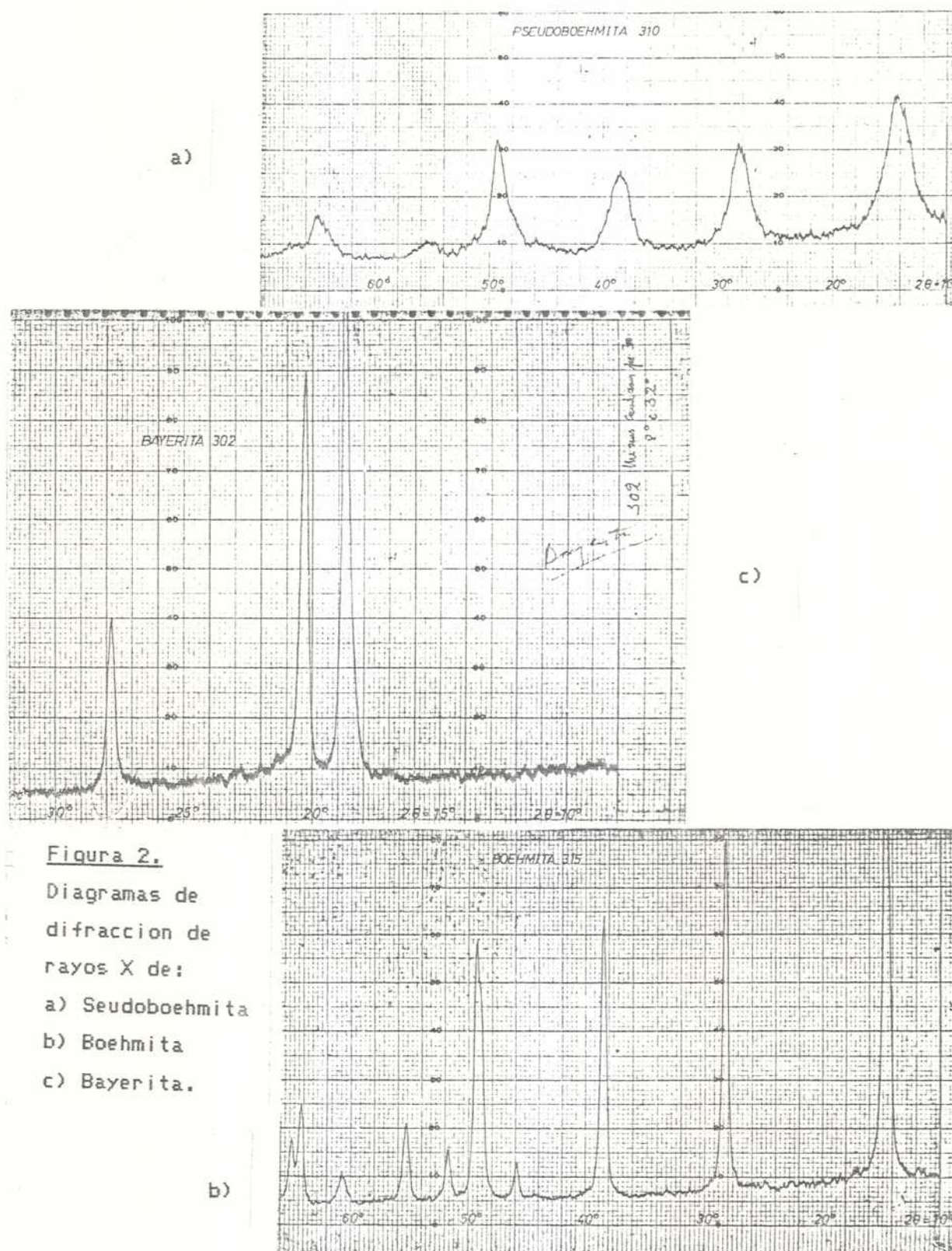


Figura 1. Secuencia de descomposición de los hidróxidos de aluminio. (Al cuadro original de la Ref. 5 se le agregó la pseudoboehmita).

El diagrama de la Figura 1 muestra la secuencia de descomposición de



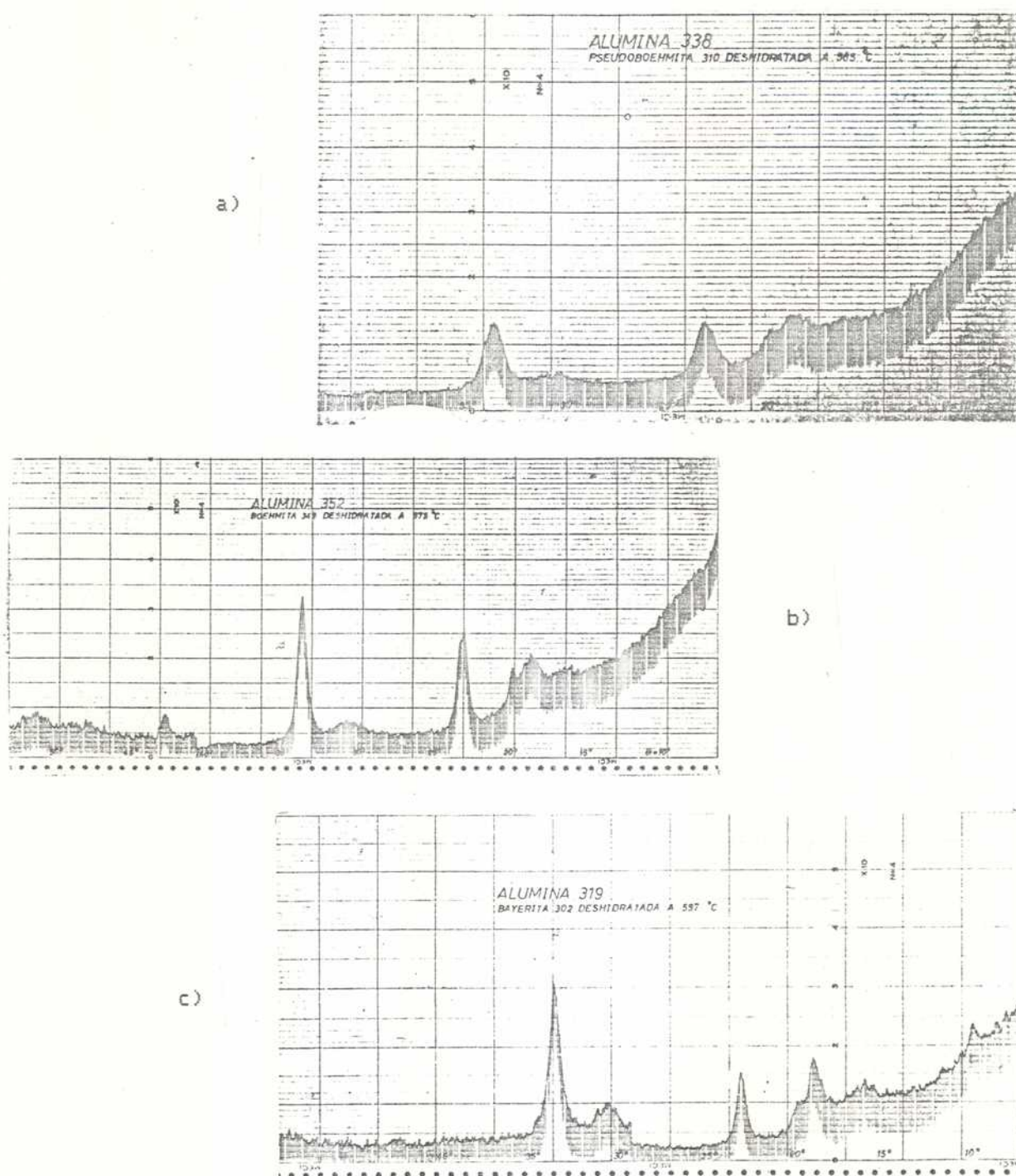


Figura 3. Diagramas de rayos X de aluminas transicionales producidas por descomposicion termica a 600 °C de: a) pseudoboehmita, b) boehmita y c) bayerita.

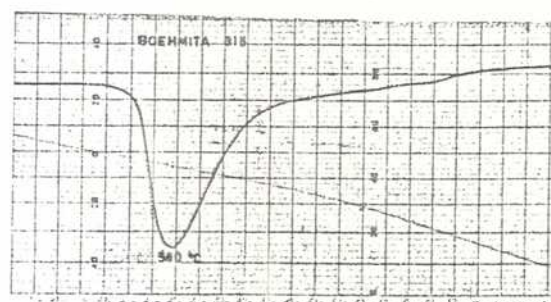
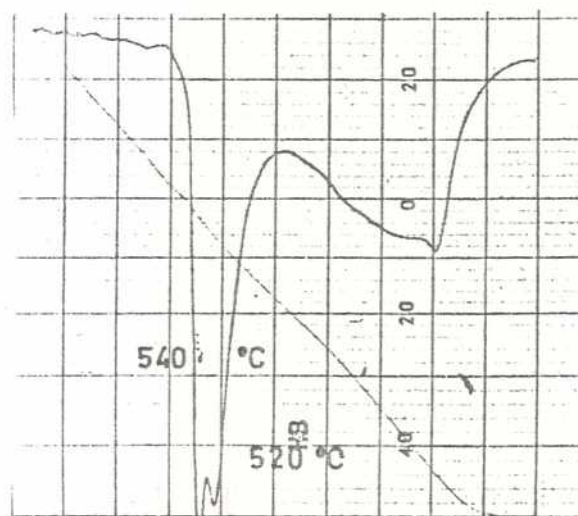
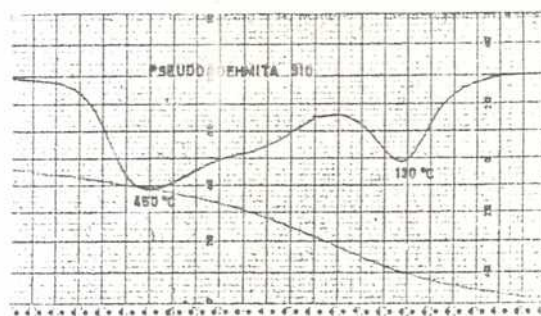
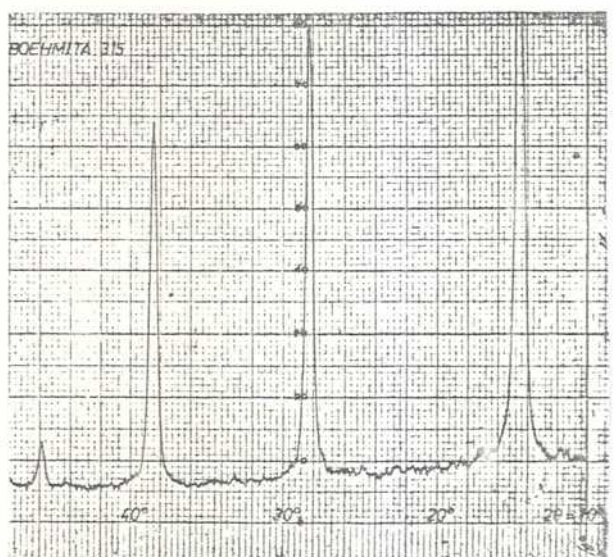
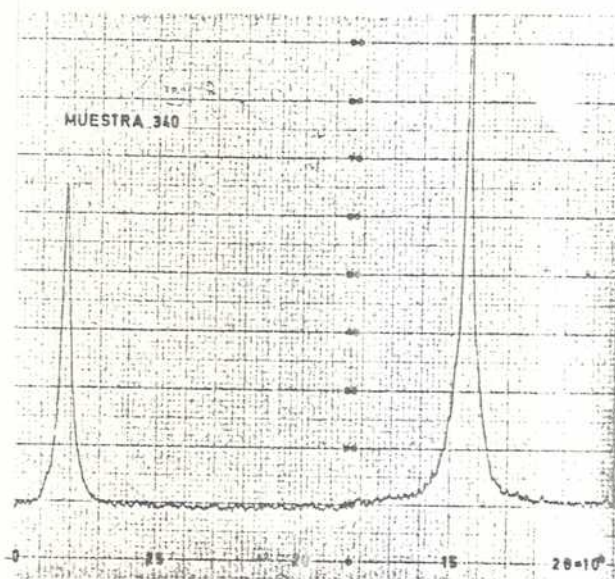
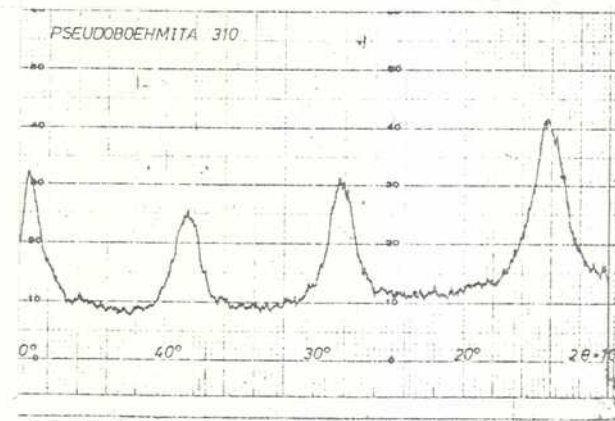


Figura 4. Secuencia de transformaciones hidrotermicas de pseudoboehmita en boehmita.
Izq.: Diagramas de rayos X.
Der.: Diagramas de DTA.

los hidróxidos de aluminio. Las fases designadas con letras griegas comprendidas entre los hidróxidos y la forma estable alfa reciben la designación de alúminas transicionales y no son enteramente anhidras. Sus contenidos en agua son inferiores al 1 % pero decisivos en relación con las propiedades superficiales. El agua no se halla combinada molecularmente sino bajo la forma de oxhidrilos que son la fuente de la acidéz protónica de la superficie. Los rectángulos indican el rango de ocurrencia y las flechas el de transición.

Como ya se dijo, en la obtención de una fase determinada de alúmina transicional, que son las activas como catalizadores o soportes, el tratamiento térmico define el camino de descomposición del hidróxido precursor. Por ejemplo, la alumina chi, que aparece como producto de la deshidratación de la gibbsita, es una especie muy difícil de obtener (8) pues las altas presiones de vapor que se generan en las zonas intracristalinas producen su conversión a boehmita y alúmina gamma. La gibbsita que se obtiene del proceso Bayer es la fuente de alúmina gamma, la fase más utilizada en la industria.

La caracterización de las alúminas transicionales es compleja y no carente de aspectos controversiales. Los diagramas de difracción de rayos X presentan usualmente bandas difusas y de baja intensidad, como puede verse en la Fig. 3. La razón es que en la deshidratación se produce un desmenuzamiento de los cristales originales del hidróxido, aunque éstos estén bien cristalizados, como en los ejemplos b y c de la Fig. 2.

Un caso ilustrativo lo constituye la pseudoboehmita y su probable producto de descomposición. Goton (6) suponía que el exceso de agua que presenta normalmente esta especie (Tabla 1) correspondía a un trihidróxido que estaría recubriendo las partículas de monohidróxido. Papée, Tertian y Biais (9) propusieron que el exceso de agua contenido en la pseudoboehmita era agua

molecular atrapada entre láminas de boehmita. Para el análisis de ambas hipótesis es necesario tener presentes varios hechos. Si se observan los diagramas de difracción de rayos X de boehmita y pseudoboehmita se advierte que, aunque los picos de la pseudoboehmita son más difusos en razón de su microcristalinidad, los máximos y las intensidades relativas guardan un paralelismo casi invariable. La diferencia más notable es la correspondiente al plano 020. En la pseudoboehmita éste aparece en ángulos variables, correspondientes a aumentos en el espaciado del orden de $0,3 - 0,5 \text{ \AA}$.

Para aclarar si el exceso de agua correspondía a la presencia de un trihidróxido una masa de pseudoboehmita se sometió a un proceso hidrotérmico en autoclave, en condiciones subcríticas (156). En la Figura 4 se muestran los diagramas de rayos X para distintas etapas del proceso, al lado de los de análisis térmico diferencial llevados a cabo sobre las mismas muestras. La experiencia se dio por terminada cuando se obtuvo el tercer diagrama de DTA. En la observación de los diagramas de rayos X se advierte que luego de un tiempo de tratamiento aparecen los picos de la boehmita con total ausencia durante todo el proceso de los picos característicos de la gibbsita o la bayerita. El segundo diagrama de rayos X pareciera ser asignable a boehmita pura, sin embargo el DTA correspondiente delata la presencia de abundante pseudoboehmita. En los diagramas de DTA la banda que se obtiene a baja temperatura corresponde a agua higroscópica retenida por la pseudoboehmita microcristalina. Como es sabido, la posición de los máximos (o mínimos) en los diagramas de DTA, que corresponden a temperaturas de transición o descomposición, es severamente afectada por el tamaño de los cristales o las partículas. Aplicando la ecuación de Scherrer a los diagramas de rayos X (10) se advierte que mientras los cristales de pseudoboehmita están en el orden de los 50 \AA , los de boehmita y

bayerita miden más de 300 Å. El área de la pseudoboehmita inicial es de $254 \text{ m}^2/\text{g}$ y la de la boehmita final $62 \text{ m}^2/\text{g}$. La observación comparativa de ambas series de diagramas muestra claramente el isomorfismo de ambas especies. Los trabajos del grupo de Delft (11) concuerdan con el modelo de Papée, Tertian y Biais. Baker y Pearson (12) propusieron recientemente un modelo distinto en el cual la pseudoboehmita está constituida por el agregado de ultramicrocristales de boehmita, unidos por agua de coordinación asociada a los iones aluminio presentes en la superficie. Sea cual fuere el modelo real, lo importante es que ambos modelos coinciden en que el producto de descomposición será alúmina gamma y no eta, como había sido propuesto inicialmente por Tertian y Papée (13).

Los mecanismos de la deshidratación son bastante complejos y se los considera hoy asociados a la migración de protones a través de la red cristalina (14, 15).

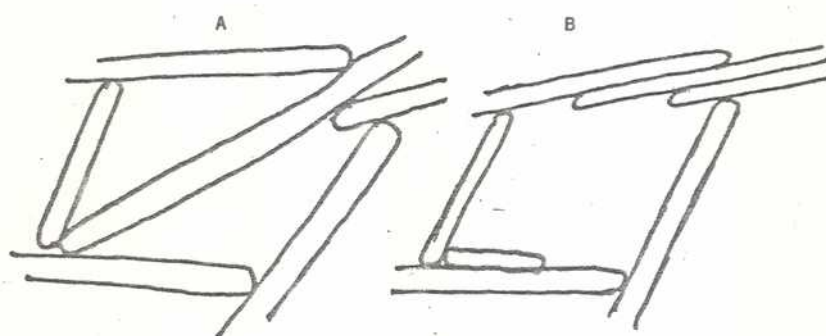


FIGURA 5

Poro formado por láminas:

A Antes de la deshidratación

B Después de la deshidratación

Estudios hechos por difracción de electrones y rayos X (11, 15, 16) muestran que tanto la alúmina eta como la gamma son formas laminares de espinela. Su transición a las fases theta y delta por tratamiento térmico va acompañada por un proceso de sinterización que se manifiesta en una disminución del área específica y un aumento del volumen de poros. El esquema de la Figura 5 muestra una forma posible del proceso. Las láminas que conforman la celda están unidas por puentes de hidrógeno o iones oxígeno. La pérdida de agua y el reordenamiento cristalino producirían contracciones que tensionarían la lámina central que, finalmente, colapsaría (18).

A pesar de la gran cantidad de trabajo y publicaciones dedicadas al tema de las diferencias estructurales entre las fases gamma y eta, en el afán de explicar el origen de sus diferentes comportamientos superficiales, los resultados son aun confusos y contradictorios. Probablemente, como dicen Knozinger y Ratnasamy, "... las diferencias estructurales fundamentales entre las dos modificaciones se encuentran en la menor densidad de empaque de la red de oxígeno en la alúmina eta y en la ligeramente mayor ocupación de las posiciones tetraédricas en la alúmina gamma." (2)

1.A.3. Propiedades superficiales de las alúminas transicionales.

Como ya se dijo, la actividad catalítica de las alúminas para la deshidratación de alcoholes es conocida desde hace mucho tiempo. Sin embargo, la falta de métodos analíticos que hicieran más precisas y sencillas las técnicas experimentales fueron la razón de que recién a principios de la década de 1930 se reconociera su actividad en la isomerización cis-trans y por corrimiento del doble enlace en los hidrocarburos olefínicos. La aparición de

la cromatografía gaseosa a comienzos de los años '50 produce un cambio sustancial en los procedimientos de investigación en catálisis (21). A partir de ese momento se inicia una caudalosa producción en el estudio de las reacciones de isomerización de hidrocarburos, promovida por las necesidades de la industria automotriz. Es en ese período que se difunden en la industria de la refinación los catalizadores llamados bifuncionales, como los de reformación, para aumentar el número de octano de la gasolina, constituidos básicamente por platino soportado en alúmina. Previamente, como consecuencia de las necesidades de guerra, se había hecho aplicación limitada de catalizadores de molibdena/alúmina (22).

La facilidad con que una reacción ocurra sobre alúmina podría representarse de manera grosera mediante la progresión:

| | | | | | |
|----------------|---|---------------|---------------|------------------|---------------|
| deshidratación | > | corrimento de | isomerización | > | isomerización |
| de alcoholes | | doble enlace | ~ | <u>cis-trans</u> | cadena de C |

Es decir que, mientras la deshidratación de alcoholes alcanza altas conversiones con la mayor parte de las alúminas a temperaturas moderadas, la ramificación o ciclación de cadenas de carbono ocurrirá a velocidades medibles solamente sobre ciertas alúminas y a altas temperaturas.

"Mientras la migración de dobles enlaces en olefinas puede surgir tanto de catálisis básica como ácida, la ocurrencia de isomerización del esqueleto [de carbonos]... puede atribuirse a catalizadores ácidos. Esta presunción atribuiría propiedades ácidas a las alúminas." (23). Como es sabido, reacciones de los hidrocarburos tales como polimerización, craqueo e isomerizaciones ocurren vía mecanismos de ión carbonio y son catalizadas por protones. En las sílice-alúminas utilizadas industrialmente en el craqueo de hidrocarburos este

hecho se reconoce rápidamente. Sin embargo, con las alúminas el cuadro es mucho mas complejo, pues durante la deshidratación del hidróxido ésta genera sitios ácidos de Bronsted (oxhidrilos superficiales) y ácidos y básicos de Lewis (iones aluminio y oxígeno superficiales, respectivamente).

La cantidad de trabajos destinados a establecer la naturaleza de esos sitios y/o la correlación entre la "acidez" medida o modificada por diversos métodos y la actividad catalítica es inabarcable. A mero título ilustrativo pero no exhaustivo ni crítico, pueden mencionarse titulaciones con KOH y adsorción de amoníaco (24), con butilamina, usando indicadores de Hammett (25) o de ion carbonio (derivados del trifenilmetano) (26); observaciones directas del cambio de color de indicadores (23, 27); efectos del envenenamiento con agua, NaCl, NaOH y aminas sobre la selectividad y actividad (23); estudios espectroscópicos de la alúmina sometida a grados crecientes de deshidratación o deuterada (28, 29), o de especies adsorbidas (30, 31, 32); verificación de propiedades redox superficiales en la oxidación de monóxido de carbono (33), oxidando hidrocarburos a cationes-radicales o reduciendo nitrocompuestos aromáticos, tetracianoetileno o yodo (34); aplicación de la desorción térmica programada (TPD) al estudio de la adsorción de amoníaco y olefinas en alúmina (35) o combinada con espectroscopía de IR y envenenamiento con amoníaco para identificar las especies nitrogenadas adsorbidas y su influencia en la actividad catalítica (36).

Los resultados son frecuentemente contradictorios o irrelevantes y se esta lejos aun de describir a nivel molecular la naturaleza de los sitios activos y, en consecuencia, de conocer los detalles mecanísticos de las reacciones. El estado actual del conocimiento del comportamiento superficial de las aluminas eta y gamma podria resumirse de la siguiente manera:

I.- La actividad catalítica se desarrolla solamente luego de una extensa deshidratación, es decir, a temperaturas de calcinación no inferiores a las de descomposición del hidróxido precursor, del orden de 630 K para los trihidróxidos y de 730 a 780 K para la boehmita y la pseudoboehmita.

II.- El número de sitios catalíticamente activos se estima en $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (0,1 a 1 % de la superficie total) (37).

III.- La configuración de los sitios parece ser la misma para ambas alúminas: MacIver, Wilmot y Bridges (38), trabajando con dos muestras de alúminas eta y gamma bien caracterizadas, hallaron que mientras, como es habitual, la alúmina eta era de 3 a 6 veces más activa que la gamma para la isomerización del doble enlace, la selectividad y la energía de activación se mantuvieron iguales para ambas.

IV.- Peri (39) y Knözinger (2) creen que no es posible deshidroxilar la superficie de las alúminas más allá del 50 - 60 % de la monocap sin crear defectos. La actividad catalítica residiría en estos defectos.

V.- Por razones estequiométricas los iones Al^{3+} no se hallan ocupando todos los sitios tetraédricos y octaédricos de la red de oxígeno. Estos últimos presentan un grado de ocupación mayor que aquellos. Con la elevación de la temperatura hay migración de cationes aluminio a los huecos tetraédricos y se aumenta también la migración de cationes superficiales. La movilidad de éstos parece exaltarse en presencia de moléculas adsorbidas, como ocurriría con la piridina (40).

Finalmente, como este análisis tiene por propósito principal caracterizar la alúmina como soporte, cabe señalar que los catalizadores comerciales para reformación contienen halógenos con el objeto de aumentar la

acidez superficial y mejorar la selectividad, aumentando la actividad de isomerización con respecto a la de hidrogenólisis(41).

1.B. EL METAL

1.B.1. Estado del metal soportado

Entre los catalizadores de metal soportado para hidrogenación o reacciones conexas, probablemente los de platino sean los mas difundidos. Por razones de extensión este estudio se dedicará exclusivamente a ese metal y sólo ocasionalmente se harán comparaciones o referencias a otros metales.

Los catalizadores industriales tienen usualmente un bajo contenido en metal, 0,3 a 1 %, y los procedimientos de preparación procuran asegurar la máxima superficie metálica. A esta superficie se la ha asociado tradicionalmente con el "grado de dispersión" del metal, D, definido como la relación entre el metal accesible superficialmente y el contenido total de metal del catalizador. La IUPAC ha recomendado que a esa cantidad se la llame "porciento de metal expuesto".

En general, podría decirse que el aumento del contenido de platino ejerce un efecto negativo sobre el porciento de metal expuesto, supuesta igualdad en el pretratamiento (58). Las dispersiones mas altas se obtienen para contenidos de platino inferiores al 1 %. La estabilidad de estas estructuras hasta temperaturas de alrededor de 800 K en hidrógeno u oxígeno y las importantes diferencias entre su capacidad adsortiva y la de macrocristales del metal sugieren un papel estabilizante del soporte (59), hecho que implica una modificación de las propiedades del metal soportado, con respecto a las del metal libre. Esta fuerte interacción metal-soporte (SMSI: Strong Metal Support

Interaction) es, para algunos autores, factor determinante del comportamiento catalítico del metal y ha merecido un número considerable de estudios.

Así, para Dautzenberg y Wolters (60), el aumento de esa interacción mediante tratamiento con hidrógeno a alta temperatura disminuye la adsorción de hidrógeno a menos de la mitad sin que el aumento del número de partículas detectables por microscopía electrónica lo justifique. Este efecto produce un cambio en la selectividad del catalizador y un corrimiento en el espectro de NMR ("knight shift") que llevan a Dautzenberg a suponer la formación de una aleación Pt-Al (61). Yao y col. (62) no aceptan la interpretación de Dautzenberg, porque en una reducción a temperatura programada a 8 K/min, no encuentran consumo de hidrógeno por encima de 570 K. Sin embargo, la objeción carece de consistencia, pues una corrida de TPR, con la velocidad de calentamiento utilizada, tarda 25 minutos para llegar de 570 K a 770 K, temperatura a la cual dan por concluida la experiencia, mientras el efecto que señala Dautzenberg es lento y requiere varias horas a temperaturas superiores a 770 K para dar diferencias medibles en la adsorción de hidrógeno.

McHenry y col. (63), basándose en la relación entre la solubilidad en HF, 25 % o acetilacetona de una fracción importante de platino soportado y la actividad del catalizador para la dehidrociclación de n-heptano, postularon la existencia de un complejo de platino (IV), alúmina y cloro. Experiencias posteriores mostraron que para la disolución de platino en disolventes "suaves" como H_2SO_4 , 25 % (64), HF, 24 % (65), o SnCl_4 alcohólico, 5 % (66) es esencial la exposición previa al aire o a oxígeno. No obstante, si bien estos resultados indican que la especie soluble no es la presente en el catalizador activado, ponen de manifiesto una notable diferencia con platino no soportado, pues el PtO_2 y una mezcla de Pt-PtO-PtO₂, preparada por oxidación de negro de platino,

son insolubles en HF 25 % (63).

Bowman y Biloen (67), utilizando como standard de referencia oro depositado en vacío sobre alúmina, para descontar efectos de matriz (polarizabilidad y potencial de Madelung), midieron por XPS las ABE para la línea $Pt_{4d_{5/2}}$, en varios compuestos de Pt y en Pt/Al_2O_3 oxidado y reducido en hidrógeno. Sus resultados los llevaron a concluir que el platino soportado se encuentra en una forma deficiente en electrones. Recientemente Kunimori y col. (68) fallaron en encontrar corrimientos en la línea $4d_{5/2}$ del platino, pero la técnica empleada fue menos refinada que la de Bowman y Biloen. Sin embargo, fundandose en diferencias en la adsorción de hidrógeno y oxígeno, como consecuencias de tratamientos a altas temperaturas, llegan a una conclusión análoga a la de Dautzenberg.

Ren yuan y col. (69) combinaron mediciones de selectividad catalítica comparada, de catalizadores de platino puro soportado en alúmina y de aleaciones Pt-Sn sobre el mismo soporte y la aplicación de reducción a temperatura programada a muestras de Pt/Al_2O_3 , sometidas a ciclos sucesivos de oxidación - TPR. Sus conclusiones son mas drásticas que las de Dautzenberg, pues interpretan que durante la reducción el metal combina con el soporte formando una aleación Pt-Al que cambia de composición por efecto de los ciclos de oxidación - reducción.

Una evidencia indirecta del efecto estabilizante de la alúmina sobre la dispersión del metal puede inferirse del comportamiento de las zeolitas como soporte. Dada la regularidad dimensional de las celdas alfa en las faujasitas, por ejemplo, la presencia de metal en el interior de estas celdas ofrecería una muy alta selectividad para reacciones en las cuales se desee hidrogenar moléculas pequeñas en un medio que contenga otras de mayor tamaño. Sin embargo,

casi todas las tentativas que se han hecho para lograr un catalizador con estas características han fracasado (86) pues, una vez reducido, el metal migra hacia el exterior para formar partículas cuyas dimensiones son varias veces mayores que las de la cavidad.

1.B.2.Métodos para la determinación del metal superficial

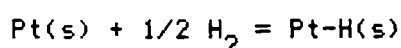
Desde comienzos de la década de 1950 se ha dedicado un considerable esfuerzo al establecimiento de un método sencillo y confiable para medir la dispersión del metal en los catalizadores de metal soportado. Puede decirse que hasta hoy no se han encontrado soluciones enteramente satisfactorias. Esto ha promovido la concertación de esfuerzos de organismos de diversa índole, ya sea a niveles nacionales o internacional, como lo reflejan los numerosos informes que sobre el particular se presentaron al Tercer Simposio Internacional sobre "Bases Científicas Para la Preparación de Catalizadores Heterogéneos" realizado en Lovaina en 1982 (71).

En los casos de mayor interés, de bajo contenido y alto porcentaje de metal expuesto se supone que el metal se halla o en la forma de cristales de 1 nm o menos o como manchas monomoleculares o casi monomoleculares. En estas condiciones, los métodos físicos tales como la microscopía electrónica, la difracción de rayos X o aun los métodos mas modernos de exploración superficial (LEED, XPS, AES, EXAFS, etc.) no pueden detectar el metal o detectan sólo una parte de el y ello ha llevado a dirigir la atención a los métodos químicos.

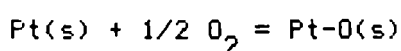
Los métodos de quimisorción para medir área de catalizadores se habían utilizado con anterioridad (45), pero son Boreskov y Karnaukov (42) quienes por primera vez emplean la adsorción de hidrógeno para medir el área de platino

soportado. Como este método requiere una limpieza cuidadosa de la superficie del catalizador, Benson y Boudart (43) proponen la titulación con hidrógeno gaseoso del oxígeno preadsorbido durante la calcinación, como un método más rápido y sensible. El método de Boudart se basa en las siguientes suposiciones estequiométricas:

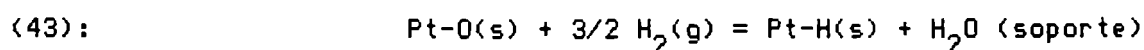
Para la adsorción de hidrógeno (HC) (42-46, 49):



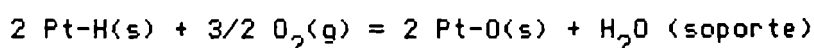
Para la adsorción de oxígeno (OC) (43):



Para la titulación de oxígeno adsorbido con hidrógeno gaseoso (HT)

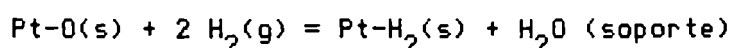
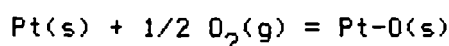


Para la titulación de hidrógeno quimisorbido con oxígeno gaseoso (OT):



Estas estequiometrías hacen la relación HC : OC : HT como 1 : 1 : 3.

Las ecuaciones postuladas fueron objetadas por Mears y Hansford (47), quienes observaron que sus datos experimentales sugerían la estequiometría:



La relación HC : OC : HT se hace, de esta manera, 2 : 1 : 4.

Wilson y Hall (48), luego de un cuidadoso estudio con catalizadores en los cuales disminuyeron la alta dispersión inicial del metal por sinterización térmica, llegaron a la conclusión de que las relaciones de Mears y Hansford se cumplían preferentemente para catalizadores con un alto porcentaje de metal expuesto, mientras las de Benson y Boudart se obtenían cuando la dispersión era baja. No obstante se inclinaban por suponer una relación de un átomo de hidrógeno por cada átomo de platino superficial. Con relación al comportamiento

del oxígeno hallaron que éste no seguía el grado de sinterización del metal: mientras la caída en la adsorción de hidrógeno y la micrografía electrónica revelaban el crecimiento de los cristales de platino, la adsorción de oxígeno permaneció constante y en algunos casos aumentó. En consecuencia, la quimisorción de oxígeno no parecía confiable como medida del área accesible del metal, descalificando, al mismo tiempo, el método de titulación propuesto por Benson y Boudart. Este efecto ya había sido observado por Gruber en mediciones de adsorción a 520 K para hidrógeno y 620 K para oxígeno (49). Mediante adsorciones alternadas de oxígeno e hidrógeno a esas temperaturas, Gruber encontró, además, que para bajas dispersiones del platino (cristales grandes), el hidrógeno no reacciona cuantitativamente con el oxígeno adsorbido, hecho que indicaría penetración del oxígeno en la red cristalina.

Otro gas utilizado extensamente para la medición del área expuesta de platino soportado es el monóxido de carbono (49, 50). Sin embargo, tampoco en este caso ha sido posible establecer una relación invariable entre las moléculas del gas y los átomos de metal sobre los cuales se adsorbe. El CO se adsorbe de dos maneras, en forma lineal, una molécula de CO sobre un átomo de platino, o en puente, es decir, el carbono coordinado con dos átomos de platino vecinos (51). La proporción entre ambas no es constante y depende fuertemente del grado de dispersión del metal.

Cabe señalar que las técnicas de adsorción de ultra alto vacío y sobre monocristales arrojan resultados de saturación a temperatura ambiente muy inferiores a los considerados hasta aquí sobre negro de platino o metal soportado. La saturación en hidrógeno corresponde, en estos casos a grados de recubrimiento comprendidos entre 0,1 y 0,8, según la estructura de la superficie (52), el oxígeno da siempre valores inferiores a 0,3 (52-55) y el

monóxido de carbono, del orden de 0,5 (56,57).

Las mediciones de quimisorción o titulación se han llevado a cabo tradicionalmente en líneas estáticas de alto vacío. En los últimos años ha ganado preferencia el método de pulsos: porciones de unos pocos micromoles de gas a adsorber se inyectan mediante una válvula de volumen calibrado en la corriente de un gas portador de conductividad adecuada que atraviesa la muestra de catalizador (100 a 500 mg) y pasa por un detector catarométrico. Los pulsos se repiten hasta que la constancia de la señal del detector indica que la muestra ha alcanzado la saturación. La cantidad irreversiblemente adsorbida se calcula por diferencia con la señal del pulso completo. Sin resolver los problemas expuestos de estequiometría resulta operativamente más simple que los métodos volumétricos clásicos y sus resultados son comparables (47, 70).

En la actualidad es dominante la tendencia a medir el porcentaje de metal expuesto por quimisorción de hidrógeno o monóxido de carbono, sea por métodos volumétricos o de pulso. Los métodos de quimisorción de oxígeno o titulación de oxígeno quimisorbido con hidrógeno, o el inverso, de titulación de hidrógeno con oxígeno gaseoso se utilizan solamente en casos excepcionales. Leclercq y col. (72) y Leclercq y Boudart (73) mostraron que para catalizadores envenenados con azufre, ninguno de estos tres métodos da resultados que puedan relacionarse con la actividad del catalizador.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Reactivos

Alúminas: Las alúminas que se utilizaron como soportes fueron dos fases: eta y gamma. La alúmina eta se obtuvo por calcinación a 700°C de una bayerita de alta cristalinidad, de 6 m²/g de superficie específica, durante varias horas, en una corriente de aire purificado. La temperatura final se alcanzó mediante un programa lineal de 7 K/min para disminuir la generación de altas presiones en la red cristalina por descomposición brusca del hidróxido. La bayerita se preparó por hidrólisis en medio amoniacal de isopropóxido de aluminio recién destilado, a temperatura y pH controlados. El material de vidrio utilizado para la hidrólisis fue lavado repetidas veces con solución de ácido nítrico caliente, para despojarlo de iones alcalinos superficiales.

La alúmina gamma fue una alúmina comercial, Pechiney E 4277, con 0,02 % de NaO₂, 0,01 % de Fe₂O₃ y 0,02 % de SiO₂.

Luego de la calcinación ambas alúminas fueron trituradas y tamizadas para obtener partículas entre 0,15 y 0,25 mm para facilitar la impregnación y evitar los riesgos de control difusional en las reacciones que se llevaron a cabo.

La bayerita y las alúminas se caracterizaron por difracción de rayos X y determinación de superficie específica por el método de BET. La bayerita era estructuralmente pura pues el diagrama de difracción mostró trazas de boehmita

y ausencia total de gibbsita. Las áreas específicas fueron $5,9 \text{ m}^2/\text{g}$ para la bayerita, $155 \text{ m}^2/\text{g}$ para la alúmina eta y $160 \text{ m}^2/\text{g}$ para la gamma.

Isopropóxido de Aluminio: Utilizado en la preparación de la alúmina eta. Marca Alfa Products, pureza 99+. Se destiló a presión reducida en el momento de usarlo, desechando cabeza y cola.

Complejos de Platino: Ácido cloroplatinico, hexahidrato ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Cloroplatinato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$), Nitrito de diaminplatino ($(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$), Nitrato de tetraaminplatino ($(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$) y cloruro de tetraaminplatino, monohidrato ($(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), todos cristalinos, de Johnson Matthey Inc., fueron usados sin posterior purificación.

Benceno: Marca Baker, 99,9 % (0,1 ppm de tiofeno) fue secado sobre sodio. A la salida del saturador se conectó una trampa de tamiz molecular 4A.

Ciclohexano: Marca Merck, 99,5%. Utilizado para calibraciones sin purificación previa.

Gases: Como gases portadores se usaron Argón, Linde UHP, pureza > 99,999 % y Helio, Linde chromatographic purity, pureza > 99,9999 %. Entre los cilindros y los sistemas de reacción-cromatografía se instaló una trampa de oxígeno, seguida de otra de óxido de aluminio, secada in situ a 573 K. Se utilizaron dos fuentes de hidrógeno: Linde UHP, pureza > 99,999 % o un generador Elhygen, pureza > 99,999; Oxígeno, Linde UHP, pureza > 99,99; Etileno, Linde, CP, > 99,5; Etano, Matheson, CP, > 99,0; Propileno, Matheson, CP, > 99,0; Propano, Matheson, Instrumental Purity, > 99,5 % y ciclopropano, Matheson, > 99,0, se usaron como se recibieron. Una prueba de la pureza de los gases utilizados lo constituye la muestra 2(II) de la Tabla 4 del Capítulo V, la cual, luego de haber sido sometida durante seis días a un gran número de ciclos de titulación, reducciones y desorciones a temperatura programada

mostro una caída de sólo el 20 % en el HC.

Nitrógeno Líquido: Se produjo en una máquina perteneciente al Laboratorio de Superficies. Cuando se utilizaba para isotermas de adsorción se regulaban las condiciones de operación para que su pureza fuera mayor que 99,6 %. El isopropanol, la acetona y el etilenglicol usados para mezclas refrigerantes fueron de pureza comercial.

11.2. Técnicas empleadas

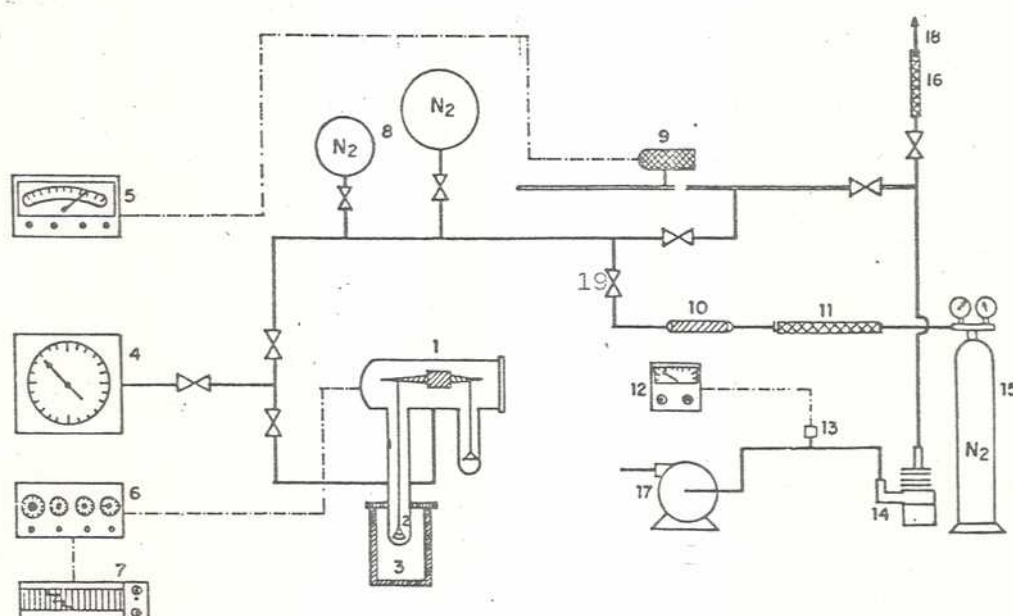


Figura 1. Línea de adsorción. Componentes: (1) Electroba -
lanza, (2) Muestra, (3) Bano de nitrógeno líquido, (4) Ma -
nometro de precisión, 0 - 800 Torr, (5) Medidor de alto va -
cío, (6) Controles de la balanza, (7) Registrador potencio -
métrico, (8) Reservorios de gas, (9) Celda de ionización
(10) Trampa de zeolita para humedad, (11) Trampa para oxi -
geno, (12) Medidor de bajo vacío, (13) Sensor de termocupla
(14) Bomba difusora, (15) Cilindro de nitrógeno, (16) Tram -
pa para humedad, (17) Bomba mecánica, (18) Ventilación.

Superficie específica: Para la medición de las superficies específicas se utilizó la línea de adsorción cuyo esquema se reproduce en la Fig. 1. Se trata de un sistema gravimétrico en el cual las cantidades adsorbidas se registran por medio de una electrobalanza Cahn RG-HV [1] (los números entre corchetes se refieren a la figura), diseñada para operar en alto vacío. La sensibilidad de la balanza es de 10^{-7} g con una carga máxima de 200 mg y $5 \cdot 10^{-7}$ g con carga máxima de 1 g.

En una determinación típica, luego de calibrar la balanza se carga la masa adecuada en el platillo [2], se encierra el tubo que contiene el platillo con la muestra en un horno tubular y se abren las válvulas que conectan la balanza con las bombas, manteniendo cerradas todas las demás. Se hace vacío con la bomba mecánica [17] hasta que el medidor [12] cae a 30 - 50 mTorr. Se conecta el horno y su potencia se regula de manera que su velocidad de calentamiento no exceda de 2 K/min para evitar que la muestra se disperse por desprendimiento brusco del agua higroscópica. Luego de llegar a 80-100°C la velocidad de calentamiento se aumenta para alcanzar la temperatura de tratamiento. Los programas de calentamiento y las temperaturas de tratamiento varían en función de la naturaleza de la muestra. Se abren entonces las válvulas que llevan al manómetro [4] y los balones [8], para evacuarlos. Alcanzado el cero en el manómetro [4] se cierra su válvula y se conecta la difusora para evacuar el resto de la línea a 10^{-4} - 10^{-5} Torr. Las presiones se miden con el medidor de ionización [5]. Luego de alrededor de 2 horas de tratamiento se retira el horno, se cierra la válvula [19] y la que conecta la balanza a la línea. Se registra la masa inicial m₀, al 0,01 mg. Las correcciones por empuje son despreciables, en este caso, por la presencia del

platillo de compensación. Se abre la válvula del manómetro [4] y se carga toda la línea con 400 - 500 Torr de nitrógeno seco. Se apagan la difusora y el medidor [5]. Se abre la válvula [19] para reevacuar la línea. Se repite la operación 3 ó 4 veces y en la última se lleva la presión a 750 Torr y se cierran los reservorios [8], que quedan cargados con nitrógeno. Se evacua la línea por última vez, siempre con la bomba mecánica, hasta que el medidor de bajo vacío [12], marca 10 - 20 mTorr. Se cierran la válvula [19] y las que conectan el cilindro de nitrógeno con la línea. Se carga la línea con aproximadamente 10 Torr de nitrógeno de uno de los reservorios [8]. Se reconecta la balanza a la línea y se sumerge el tubo [2] en un frasco Dewar con nitrógeno líquido ($T = 77\text{ K}$), de modo que el platillo quede sumergido 12 a 15 cm por debajo del nivel. Una vez alcanzado el equilibrio se registra la masa y la presión indicada en el manómetro [4]. Se van agregando nuevas dosis de nitrógeno y registrando masa y presión para construir la isoterma.

Para el cálculo del área específica se utiliza la expresión (153):

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1)}{V_m \cdot c} \frac{p}{p_0}$$

donde V = volumen adsorbido por gramo de adsorbente a PTN (cm^3/g)

$$= \frac{22414}{28,01} \frac{(m - m_0)}{m_0} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

V_m = Volumen de la monocapa a PTN (cm^3/g)

p = presión de equilibrio adsorbato - fase gaseosa (Torr)

p_0 = presión de saturación del nitrógeno (Torr)

c = constante.

Representando el primer miembro versus p/p_0 , la ecuación es una recta con

$$\text{Intersección} = 1/V_m.c, \text{ y}$$

$$\text{Pendiente} = (c - 1) / V_m.c$$

De modo que

$$V_m = \frac{1}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}}$$

y el área específica:

$$A = N \cdot s$$

donde:

$$A = \text{Área específica del sólido (m}^2/\text{g)}$$

$$N = \text{número de moléculas de nitrógeno en la monocapa}$$

$$= \frac{N_o \cdot V_m}{22414} \quad (\text{No: Número de Avogadro})$$

$$s = \text{área ocupada por molécula de } N_2, 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

y en consecuencia:

$$A \text{ (m}^2/\text{g)} = 4,35 \cdot V_m \text{ (con } V_m \text{ en cm}^3/\text{g)}$$

En los casos en los cuales se deseó solamente determinar el área específica del sólido, bastó con llegar hasta una presión de unos 250 Torr. Si la isoterma fué necesaria para establecer la distribución de poros del sólido, debió registrarse completa, hasta p_0 . En estos casos se aplicó un programa computacional basado en el método de Cranston e Inkley (154).

Difracción de Rayos X: Se empleó un difractómetro marca Philips, con goniómetro

y soporte para muestras de polvo. La radiación monocromática utilizada fue $\text{CuK}\alpha$, obtenida de un tubo con cátodo de cobre y un filtro de níquel. El haz difractado se recibió en un detector Geiger sincronizado mecánicamente con el goniómetro y su intensidad se registraba electrométicamente. Como criterios de identificación se emplearon los trabajos de Tertian y Papée (13), Stumpf y col. (6) y el X Ray Data File de la ASTM.

Análisis Térmico: Se utilizó un Analizador Térmico Du Pont 900, con un módulo para Análisis Térmico Diferencial (DTA) y otro para Análisis Térmico Gravimétrico (TGA). Todas las experiencias se llevaron a cabo con un flujo de gas (oxígeno, hidrógeno o helio) uniforme de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$. Para la elevación de la temperatura se empleó un programa lineal, generalmente de 10 K/min . La navecilla para el TGA y los dedales para el DTA fueron de platino. Como referencia para el DTA se usó alúmina alfa seca.

Impregnación : A una masa pesada de alúmina se la pretrató según se indica en la cuarta columna de la Tabla 4, Capítulo III, en un balón de 250 cm^3 . Se le agregó un volumen de solución igual al volumen de poros de la muestra, con la masa necesaria de complejo para alcanzar las proporciones indicadas en la segunda columna de la tabla. Luego de hacer girar el balón en un secador rotativo durante media hora, se evaporó el agua en las condiciones establecidas para cada caso y descritas en la tercera columna de la tabla. El polvo seco se guardó hasta su uso en frascos de vidrio con tapa de polietileno. La determinación del contenido de platino se realizó colorimétricamente (84) y/o por fluorescencia de rayos X en el Instituto Venezolano de Investigaciones

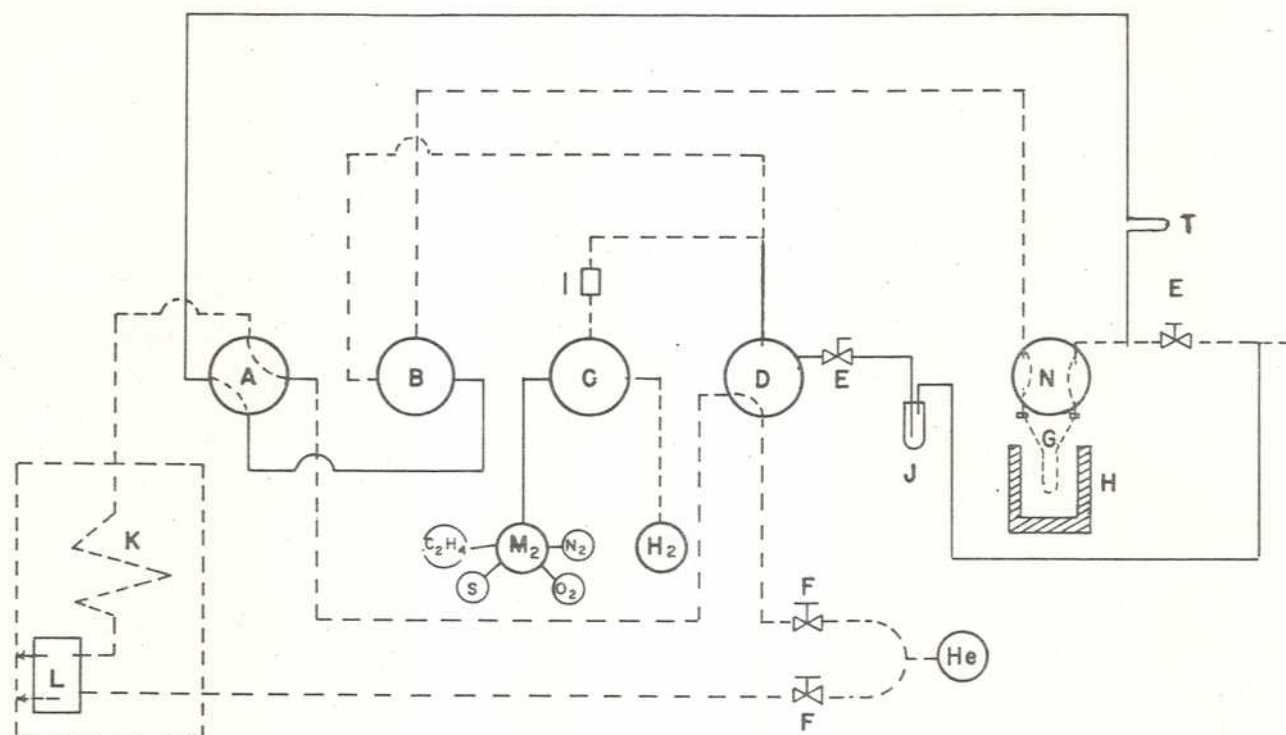


Figura 2a). Línea de reacción. Componentes: (A) y (N) Llaves de cuatro vías, (B) y (C) Llaves de tres vías, (D) Válvula de inyección, (E) Llaves de cierre, (F) Válvulas de regulación de flujo, (G) Reactor, (H) Horno, (I) Rotámetro, (J) Burbujeador de aceite, (K) Cromatógrafo, (L) Detector de conductividad, (M) Válvula múltiple, (T) Trampa. Las líneas puntadas indican las partes activas de la línea.

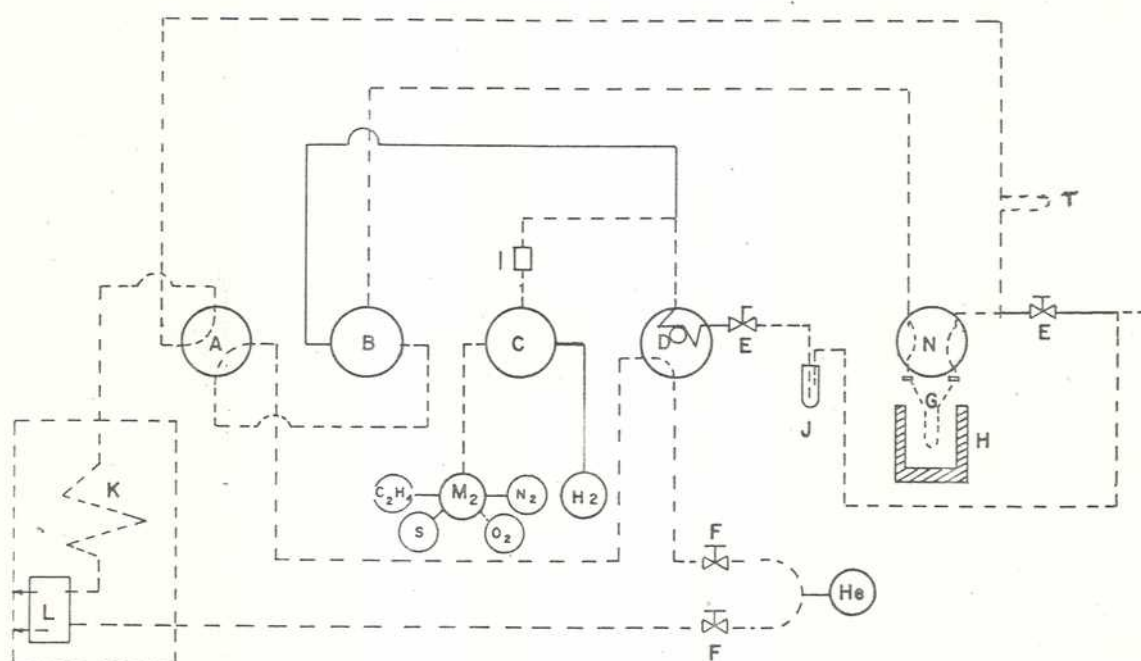


Figura 2b. Línea de reacción. La disposición indicada corresponde a la carga con oxígeno del volumen calibrado de la válvula de inyección mientras el gas portador atraviesa el reactor y estabiliza la línea de base del cromatógrafo.

Científicas.

Línea de Reacción: La línea de reacción utilizada para las titulaciones y las reacciones en pulso y en flujo se esquematiza en las figuras 2a) y 2b). Las tuberías eran todas de acero inoxidable; las válvulas de acero inoxidable y politetrafluoretileno, libres de grasa; el reactor, en U, fue construido con tubo de Vycor de 7 mm de diámetro exterior soldado, mediante segmentos graduados, a terminales de vidrio Pyrex de 6 mm de diámetro, para poder conectarlo a la línea de acero inoxidable con uniones Swagelok de 1/4", reemplazando los ferrulos con O-rings de silicona. El diseño de la instalación permitía efectuar todas las operaciones sin exposición a la atmósfera mediante movimientos de válvulas.

Por ejemplo, la disposición que se muestra en la Figura 2a) fue la utilizada para la reducción del catalizador mientras se estabilizaba la línea de base del cromatógrafo (las líneas punteadas son las partes de la línea que estaban en funciones)

La Figura 2b) corresponde a un título o chimisorción de oxígeno: mientras se cargaba con oxígeno el tubo calibrado (loop) de la válvula de inyección D, el gas portador atravesaba el reactor y pasaba por el cromatógrafo. Luego, , girando la válvula D, el gas que llena el loop se introduce en el gas portador que llega de la válvula E, para hacerlo pasar por el reactor y el cromatógrafo. En el caso de reacciones en pulso con etileno, benceno, etc, la trampa I se sumergía en un refrigerante para retener los productos de la reacción que luego se inyectaban en la columna cromatográfica por calentamiento rápido de la trampa. En el estudio de la hidrogenación de benceno, para evitar el acceso de aire al sistema, éste se inyectaba saturando una corriente de gas portador o hidrógeno, según el caso, en un saturador de

dos etapas. El contenido en benceno de cada pulso se establecía con el tamaño del volumen de carga de la válvula de inyección (1 y 5 cm³) y la temperatura de saturación.

Para la determinación analítica de los componentes del gas efluente del reactor se utilizó una sola columna de acero inoxidable, de 3 mm de diámetro exterior y 1,20 m de largo, rellena con Chromosorb 102, 60-80 mallas. Esta columna resolvía mezclas de etileno-etano, ciclopropano-propileno-propano y benceno-ciclohexeno-ciclohexano. En ningún caso se obtuvieron como productos propileno ni ciclohexeno.

Titulaciones: A las reacciones por pulso se las llama titulaciones: sobre el catalizador saturado con uno de los reactantes se hacen incidir pulsos de tamaño conocido del otro; los productos de cada pulso se analizan cromatográficamente. La corrida termina cuando se verifica constancia de la señal del reactante del pulso o se hace despreciable la del producto. Por ejemplo, cuando se titula etileno adsorbido con pulsos de hidrógeno, la titulación termina cuando las cuentas de hidrógeno se hacen constantes, pues el hidrógeno se adsorbe selectivamente. En cambio, cuando la titulación es la inversa, etileno sobre hidrógeno, el punto final es el agotamiento de etano, porque el etileno se sigue adsorbiendo sobre el soporte, que tiene un área mas de 100 veces mayor que la parte activa. Para simplificar las tabulaciones y designaciones se emplearan los siguientes símbolos:

La cifra XI significa "titulación con gas X" y es usada de dos maneras.

XT/Y: Titulación con gas X de la especie adsorbida Y.

Z/XI: Z producido por titulación con X.

X = H: Hidrogeno; E: Etileno; CP: Ciclopropano.

$\underline{Y} = \underline{H}$: Hidrógeno adsorbido; \underline{E} : Etileno adsorbido;

\underline{CP} : Ciclopropano adsorbido.

$\underline{Z} = \underline{E}$: Etano; \underline{P} : Propano.

Ejemplos: $\underline{HT/CP}$ significa "cantidad (en μmol) de gas hidrógeno (H_2) consumido titulando ciclopropano adsorbido". $\underline{E/ET}$ significa "cantidad de etano producido por titulación de hidrógeno adsorbido con pulsos de etileno".

Se respetó la designación usual de \underline{OC} , \underline{OT} , \underline{HC} , \underline{HT} para quimisorción de oxígeno, título de oxígeno, quimisorción de hidrógeno y título de hidrógeno, respectivamente.

La cantidad \underline{NAH} (Numero de Hidrógeno Activo) se define por la relación:

$$\underline{NAH} = 2(\underline{E/ET})/\text{Pt total}$$

donde $\underline{E/ET}$ es determinado a partir de la primera titulación con etileno de la superficie totalmente saturada con hidrógeno.

Desorción a Temperatura Programada : Se utilizó la misma línea que para las reacciones en pulso, pero a la salida del reactor se instaló una trampa desecante y un catarómetro Gow - Mac, modelo 10-285, con filamentos de tungsteno-oro AuW2, alimentado con una fuente de poder de la misma marca, modelo 40-001 y conectado a un registrador potenciométrico.

III. FACTORES QUE DETERMINAN EL ESTADO FINAL DEL CATALIZADOR

El método más generalmente utilizado en la preparación de catalizadores de platino soportado en alúmina es el de impregnación: una cantidad medida de un compuesto soluble de platino se disuelve en un volumen de agua; la alúmina, generalmente calcinada a una temperatura superior a las que se utilizarán en operación o durante el pretratamiento, para estabilizarla, se impregna con la solución; se evapora luego el solvente y, finalmente el sólido se somete a algún proceso térmico para descomponer el compuesto de platino y reducir el metal. Como es de suponer, los distintos procedimientos utilizados durante la preparación y el pretratamiento tienden a optimizar la actividad y selectividad del catalizador.

Entre los factores que determinarán el comportamiento final del catalizador deberán considerarse:

- 1.- La naturaleza del-soporte y el estado final de su superficie.
- 2.- La composición del complejo de impregnación y las formas de descomposición termica en las distintas atmósferas.
- 3.- El procedimiento de impregnación.
- 4.- El pretratamiento del catalizador ya impregnado.

III.1.Descomposicion termica de los complejos de platino.

La selección del complejo de platino que se utilice para la impregnación esta determinada por los propósitos del usuario. En los catalizadores preparados con fines de investigación si la impregnación se lleva a cabo en medio ácido, el complejo a utilizar será el H_2PtCl_6 . Si las condiciones que se buscan implican un pH más alto, los elegidos serán $(\text{NH}_4)\text{PtCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ó $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$. Si se trata de evitar la presencia de halógenos en la superficie, se empleará $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ o $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$.

A pesar de que la estabilidad térmica de todos estos complejos es presumiblemente muy variable, las temperaturas de descomposición o reducción final de los catalizadores que pueden encontrarse en la literatura varían entre 470 y 770 K, sea en hidrógeno, oxígeno o un gas inerte, con frecuencia sin explicación de las razones que determinaron la selección.

Para obtener información sobre este importante aspecto se estudió la descomposición térmica de los seis complejos enumerados más arriba (74). Para establecer los posibles efectos del soporte, el estudio se completó con los complejos soportados en alúmina (75).

III.2.Comportamiento térmico de los complejos de platino puros.

Se llevaron a cabo experiencias de análisis térmico diferencial (DTA) y análisis térmico gravimétrico (TGA) en diversas atmósferas. Las técnicas y materiales empleados están descritos en la Parte Experimental. Las condiciones particulares de cada corrida se registran en los diagramas.

III.2.1.Resultados: Las figuras 1 a 6 muestran los diagramas de TGA (integrales y diferenciales). Los diagramas correspondientes a las experiencias

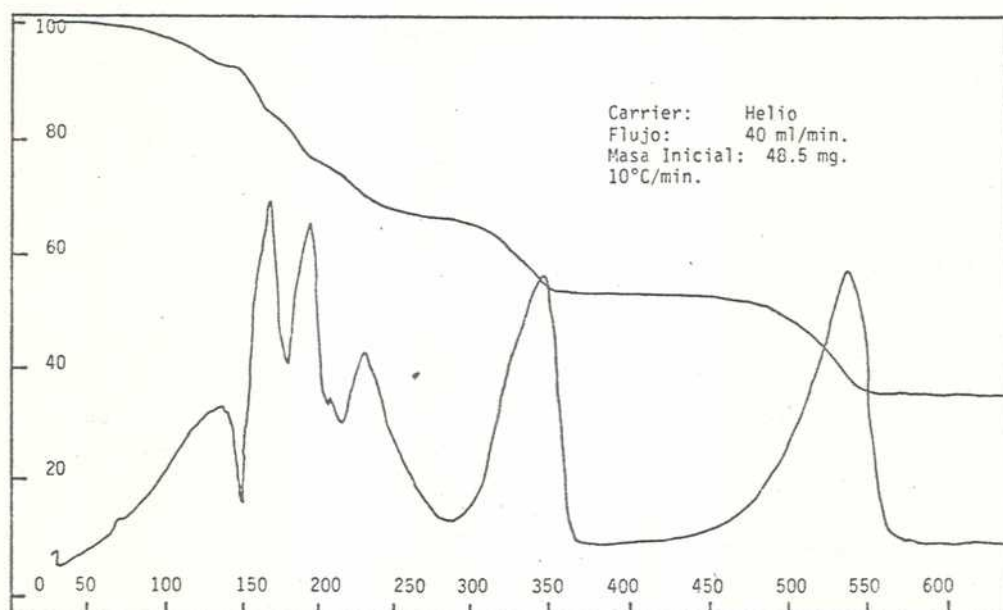


Figura 1. TGA de Acido Cloroplatinico.

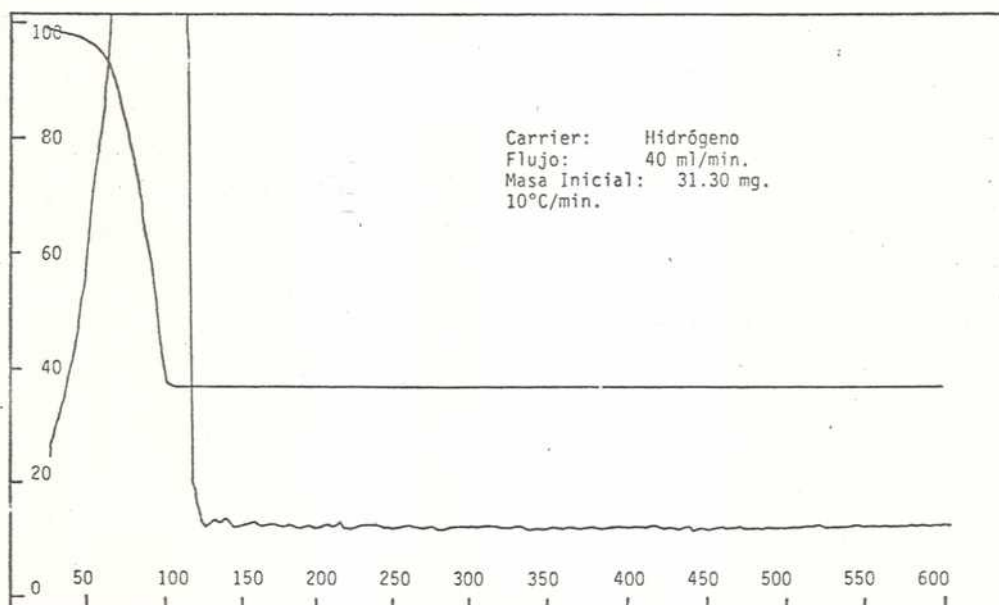


Figura 2. TGA de Acido Cloroplatinico.

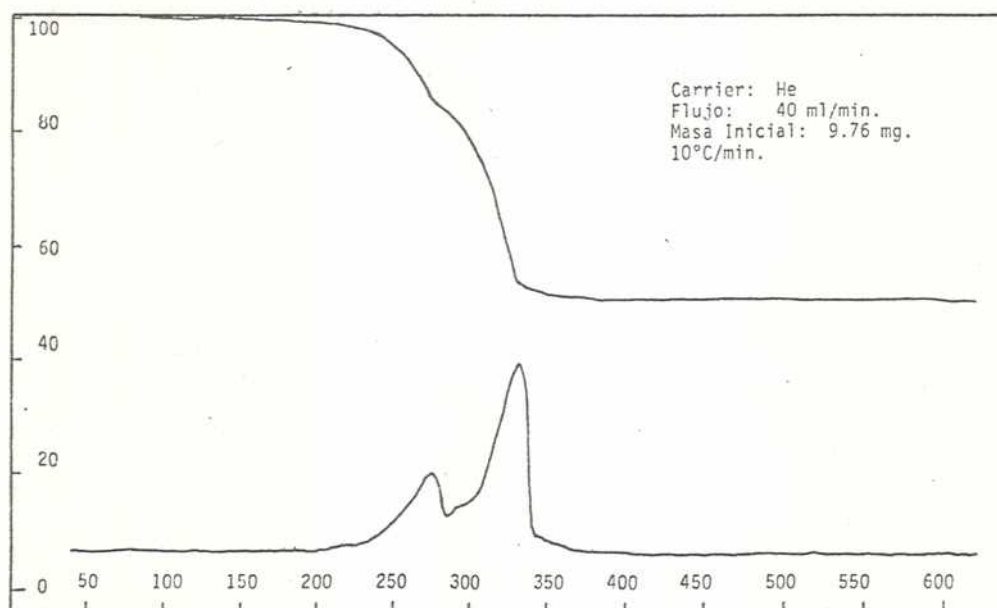


Figura 3. TGA de Tetracloroplatinato de Amonio.

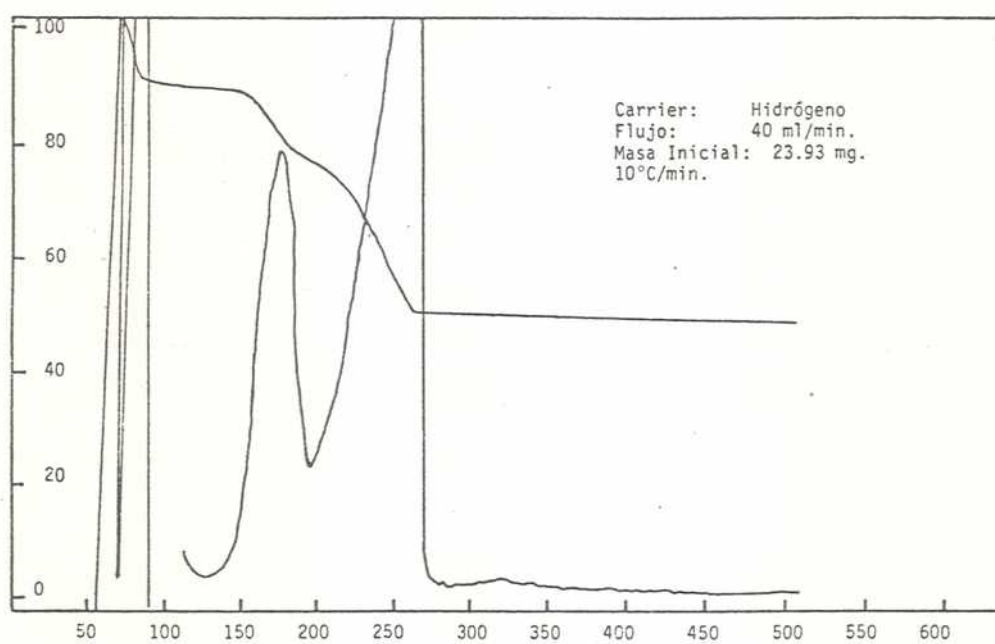


Figura 4. TGA de Tetracloroplatinato de Amonio.

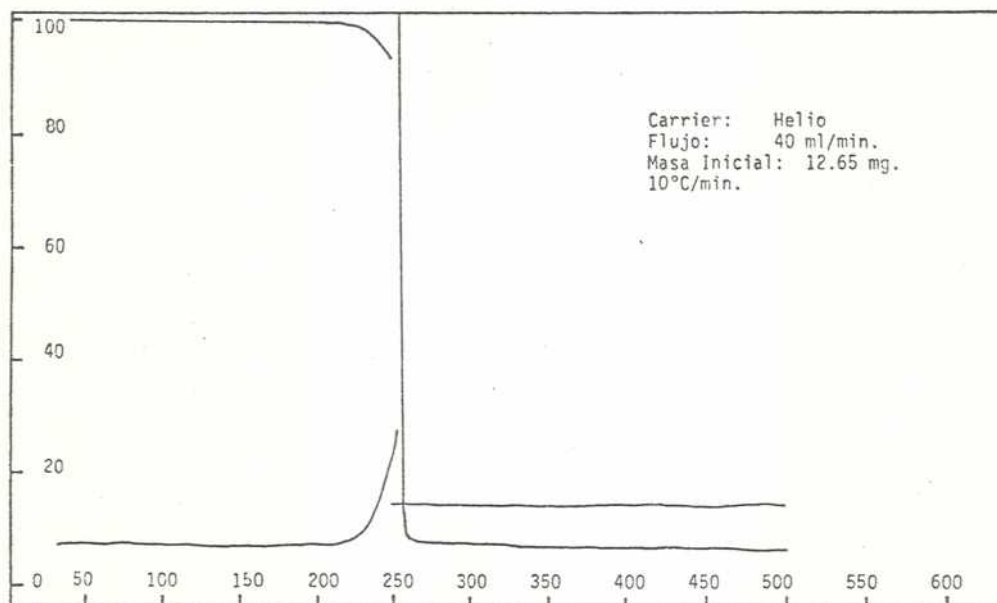


Figura 5. TGA de Nitrito de Diaminplatino.

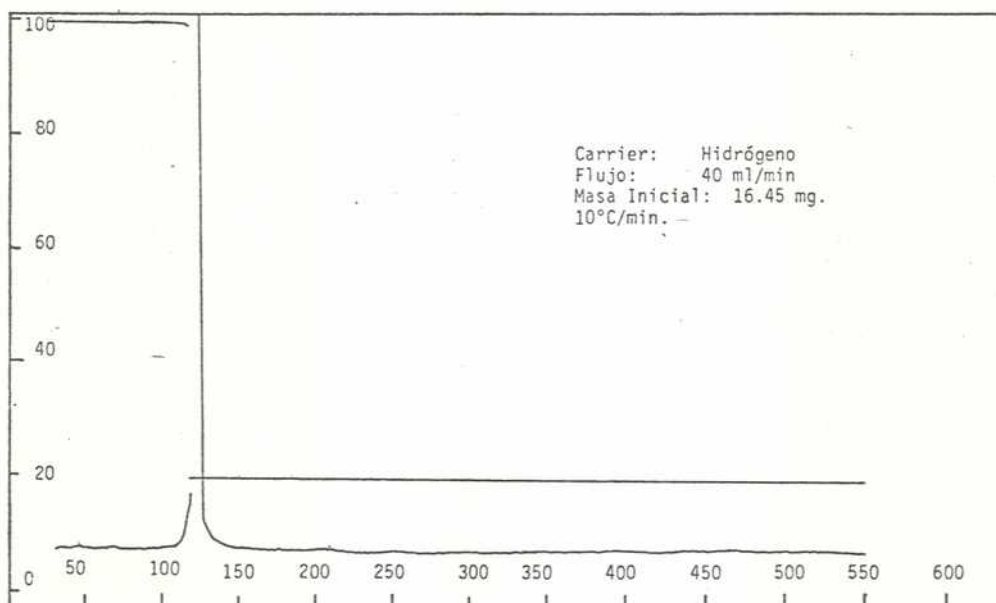


Figura 6. TGA de Nitrito de Diaminplatino.

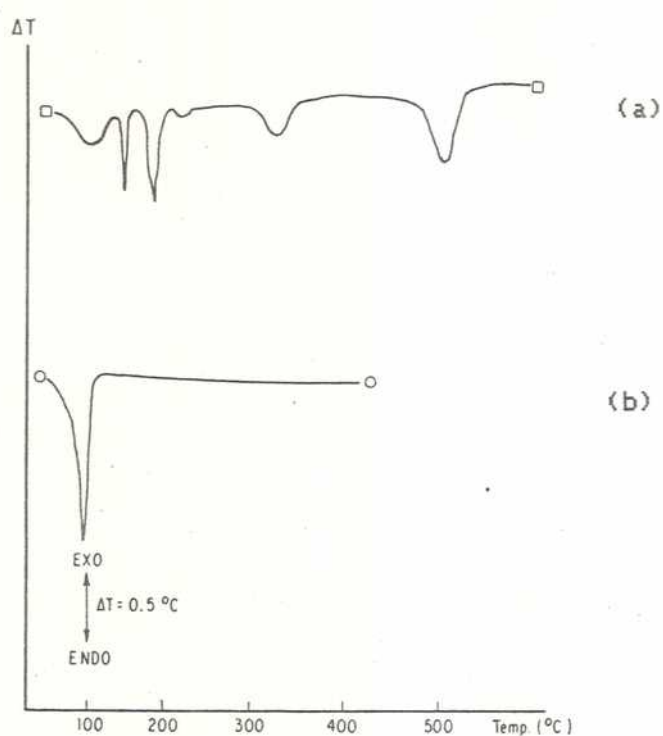


Figura 7. DTA de Acido Cloroplatinico. Programa: 10 K/min.

Gas portador: (a) Helio, (b) Hidrogeno.

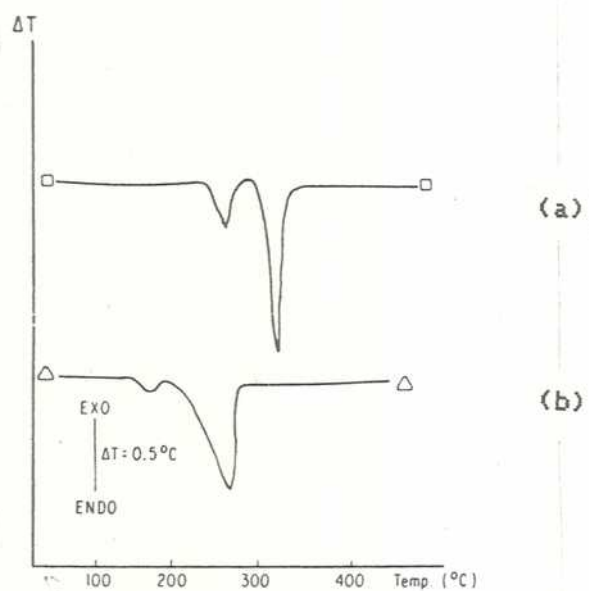


Figura 8. DTA de Tetracloroplatinito de Amonio. Programa: 10 K/min.

en las cuales se utilizó oxígeno como gas portador resultaron idénticos a los obtenidos con helio. En las figuras 7 y 8 se reproducen, a título de ejemplo, los diagramas de DTA del cloroplatinato de amonio y el ácido cloroplatínico. La Tabla 1 resume los resultados de descomposición para todos los complejos estudiados. Cabe observar que no se detecta la formación de óxidos de platino y que en todos los casos el residuo final es platino metálico. Dado que la identificación de los gases desprendidos y el residuo se hizo sobre la base de la pérdida porcentual de masa en el TGA, es altamente probable que el platino residual quede superficialmente saturado de oxígeno o hidrógeno en los casos en los cuales se utilizaron éstos como gases de arrastre.

TABLA 1

ESTABILIDAD TÉRMICA DE ALGUNOS COMPLEJOS DE PLATINO EN DIFERENTES ATMÓSFERAS

| COMPLEJO | ATMÓSFERA (a) | TEMPERATURA DE LA TRANSFORMACION | NATURALEZA DE LA TRANSFORMACION | PRODUCTOS (b) |
|-----------------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ | Oxígeno | 50 - 200 | Endotérmica | $H_2O, HCl, PtCl_4$ |
| | | 320 - 330 | Endotérmica | $Cl_2, PtCl_2$ |
| | | 480 - 490 | Endotérmica | Cl_2, Pt |
| | Helio | 75 - 280 | Endotérmica | $H_2O, HCl, PtCl_4$ |
| | | 320 - 330 | Endotérmica | $Cl_2, PtCl_2$ |
| | | 480 - 490 | Endotérmica | Cl_2, Pt |
| $(NH_4)_2PtCl_6$ | Hidrógeno | 30 - 90 | Endotérmica | Pt |
| | | 290 | Ligeramente endotérmica | NH_4Cl, NH_4PtCl_3 |
| | Oxígeno | 335 | Endotérmica | Cl_2, NH_4Cl, Pt |
| | | 270 | Ligeramente endotérmica | NH_4Cl, NH_4PtCl_3 |
| | Helium | 330 | Endotérmica | Cl_2, NH_4Cl |
| | | 175 | Ligeramente endotérmica | $Cl, (NH_3)_2PtCl_2$ |
| $(NH_3)_2Pt(NO_2)_2$ | Hidrógeno | 245 | Endotérmica | NH_4Cl, Pt |
| | | 240 | Altamente exotérmica | Pt |
| | Oxígeno | 240 | Altamente exotérmica | Pt |
| | | 125 | Altamente exotérmica | Pt |
| $Pt(NH_3)_3(NO_3)_2$ | Helio | 260 | Altamente exotérmica | Pt |
| | | 190 | Altamente exotérmica | Pt |
| $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$ | Helio | 250 | Endotérmica | |
| | | 330 | Endotérmica | |
| | | 70 | Endotérmica | |
| | Hidrógeno | 260 | Endotérmica | |

a Flujo de gas 60 ml/min.

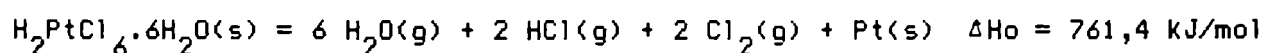
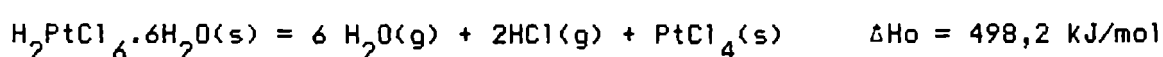
b Calculado sobre los diagramas TG.

III.2.2. Análisis de los resultados: El camino de descomposición de los complejos de platino estudiados depende no solamente de la naturaleza del complejo, sino también, de manera decisiva, de la atmósfera gaseosa.

En el caso del ácido cloroplatínico, en atmósfera de helio, se observa una pérdida de agua y algo de cloruro de hidrógeno hasta 150°C. A esta temperatura la descomposición se acelera para terminar a alrededor de 300°C en PtCl_4 (76). A 320°C comienza la descomposición del PtCl_4 , para formar un plateau a 375 - 400°C, correspondiente a PtCl_2 , que descompone entre 400 y 500°C para dar, finalmente, platino metálico. El diagrama se reproduce con oxígeno como gas de arrastre, indicando que la atmósfera oxidante no modifica el mecanismo de descomposición.

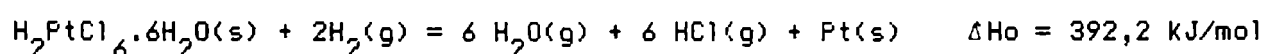
En atmósfera de hidrógeno el ácido cloroplatínico descompone totalmente entre 50 y 100°C. Esto puede explicarse considerando la entalpía de descomposición del complejo en diferentes atmósferas. Usando como referencia las entalpías normales de formación a 298 K (77), se obtiene:

En atmósfera de helio:



La reacción es altamente endotérmica.

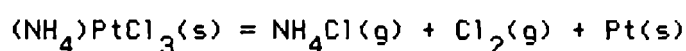
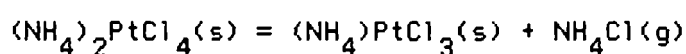
En atmósfera de hidrógeno:



La entalpía de la reacción cae prácticamente a la mitad. La diferencia entre las entalpías no se modificará sensiblemente con la temperatura, porque

la aparición de dos moles en exceso de gas diatómico entre los productos de la última reacción se compensa con los dos moles de hidrógeno en el primer miembro.

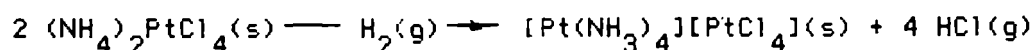
El tetracloroplatinato de amonio descompone, en helio, a una temperatura inferior a 350°C, dejando como residuo platino metálico. El punto de inflexión a 275°C corresponde a una pérdida del 15 %, sugiriendo la siguiente secuencia de reacciones:



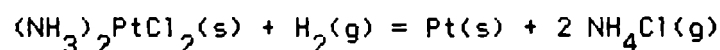
Esta explicación es reforzada por la baja temperatura de descomposición a platino metálico. Si el compuesto resultante de la primera descomposición fuera $\text{PtCl}_2(\text{s})$, la segunda pérdida de masa no comenzaría antes de los 350°C, como ocurrió con el H_2PtCl_6 . Una evidencia del camino de descomposición propuesto es la detección de ion cloruro en los gases de descomposición, mediante solución de nitrato de plata. La descomposición del $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ en flujo de oxígeno ocurre de manera análoga.

En presencia de hidrógeno el camino de reacción varía notablemente. El análisis de los diagramas de DTA y TGA muestra que el complejo es menos estable y su descomposición ocurre también en dos etapas. La primera, que termina a 175°C corresponde a una pérdida en peso del 20 %. Esta transformación endotérmica (DTA) correspondería a la formación de $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$, del cual se conocen los isómeros cis y trans, o de sal de Magnus: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, por pérdida de cloruro de hidrógeno:

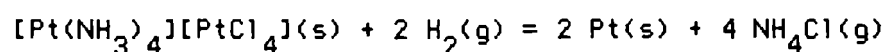




La segunda etapa endotérmica corresponde a la reducción del metal y la pérdida de ligandos:



ó

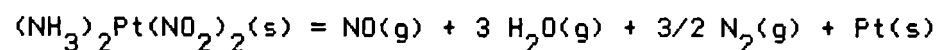


Segun Kukushkin y Bakhireva (78), la sal de Magnus sufre una transformación exotérmica al compuesto no iónico $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ a 227°C , con un ΔH del orden de 25 kJ/mol. El diagrama de DTA no muestra ningun diente exotérmico en el pico endotérmico, lo que sugiere como más probable la formación directa del cloruro de diaminplatino en la primera etapa (Fig.8).

El $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ presenta también dos pasos de descomposición endotérmica, a 250°C y 330°C en helio y 70°C y 260°C en hidrógeno, indicando, como en los casos ya estudiados, que el hidrógeno participa en la reacción.

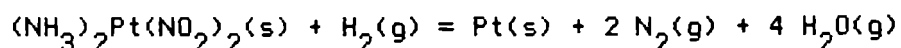
El comportamiento térmico de los complejos con anión nitrito o nitrato difiere de los analizados hasta aquí en que sus descomposiciones son exotérmicas y violentas.

El $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ en atmósfera de oxígeno o helio descompone rápidamente a platino, en un solo paso exotérmico a 240°C . Esto prueba que el oxígeno gaseoso no participa como agente oxidante en estas reacciones a baja temperatura y que, en consecuencia, son altamente más probables reacciones del tipo:



que aquellas, tambien exotérmicas, que involucran la participacion de oxígeno de la fase gaseosa.

En cambio, en atmosfera de hidrógeno, la temperatura de descomposición baja a 125°C, hecho que correspondería a reacciones del tipo:



Si bien el nitrato de tetraaminplatino es ligeramente más estable que el nitrito de diaminplatino, en presencia de hidrógeno, sus caminos de descomposición son análogos: un solo paso exotérmico a 240°C, en oxígeno o helio y reducción violenta a 190°C, en hidrógeno.

III.3. Comportamiento de los complejos soportados.

El estudio del comportamiento térmico de los complejos soportados procura establecer la naturaleza y magnitud de los fenómenos de interacción entre los complejos y el soporte. El estudio directo gravimétrico o por DTA no puede llevarse a cabo, en este caso, porque el complejo constituye solamente entre 1 y 2 % de la masa total y, además, aunque la muestra se haya secado cuidadosamente a baja temperatura, hay siempre pérdidas de agua del soporte acompañando la descomposición del compuesto de platino. El error experimental se hace del orden de las cantidades a medir.

Ya en 1959 advertía Maatman (80) que la adsorción de ácido cloroplatínico era tan rápida e irreversible sobre alumina eta que impregnando cilindros de 3 mm de diámetro por 3 mm de longitud con solución 0,01 M de ácido cloroplatínico, el complejo no penetraba hasta el centro de las partículas ni aún tras un mes de reposo. En cambio, si se agregaba a la solución impregnante un competidor, tal como ácido clorhídrico, la distribución se hacía uniforme. En su estudio sobre la adsorción del mismo ácido sobre alúmina gamma, Santacesarea, Carrá y Adami (81), luego de advertir que la alúmina suspendida en agua pierde los ácidos de Lewis, sostienen que la superficie de la alúmina

es atacada por el ácido cloroplatínico y encuentran razonable suponer que "el ion cloroplatínico se adsorbería solamente después de la disolución de Al^{3+} , su hidrólisis parcial con la formación de $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ y posterior readsorción, posiblemente por intercambio del grupo $(\text{OH})^-$. El ion $\text{PtCl}_6^{=}$ es adsorbido conjuntamente con el ion aluminio." Ya estos hechos habían sido señalados por Maatman (82) pero haciendo notar que la adsorción del complejo y la disolución de aluminio eran aparentemente independientes. Summers y Ausen (83), con el fin de observar los efectos difusionales y de adsorción durante el proceso de impregnación, realizaron una serie de determinaciones en paralelo con 17 complejos de platino, paladio, rodio, oro, rutenio e iridio, sumergiendo masas iguales de píldoras de alúmina en volúmenes iguales de soluciones con las mismas concentraciones iniciales de los complejos; la Tabla 2 muestra los resultados obtenidos para los complejos de platino.

Tabla 2

Reactividad y penetración de los complejos

| Complejo | Metal adsorbido | Penetración |
|---|-----------------|---------------|
| | en 60 min | |
| | % (a) | μm |
| H_2PtBr_6 | 96.7 | 224 ± 16 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ | 32.4 | Uniforme |
| $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ | 45.5 | Uniforme |
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ | 29.6 | Uniforme |
| H_2PtCl_6 | 33.4 | Uniforme |

Tomado de Ref. (83)

(a) Se refiere a por ciento del contenido inicial de metal en 100 cm^3 de solución $4,56 \times 10^{-3} \text{ M}$

Como puede verse, los resultados se hallan en franca contradicción con los de la referencia (80) y la necesidad del carácter fuertemente ácido del complejo para que la adsorción tenga lugar, como sostienen Santacesaria et al. (81). No obstante, debe hacerse presente que tanto en la referencia (81), como en los complejos de cloro de la (83), la casi totalidad o la totalidad de la adsorción se cumple durante los primeros 10 minutos.

En comparación con los resultados de los complejos puros, resulta indudable que la presencia del soporte y su estado pueden afectar seriamente el estado final del metal reducido.

Las observaciones de descomposición térmica de los complejos soportados se llevaron a cabo visualmente en un dispositivo armado sobre el reactor en U de la línea de reacción. La preparación de los catalizadores se halla en la Parte Experimental. La designación de los catalizadores es la misma para las Tablas 3 y 4. Las condiciones particulares de cada experiencia y los resultados se describen en la Tabla 3. Se escogieron tres complejos, uno ácido: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, una sal de amonio: $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ y uno sin cloro: $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ y dos soportes, alúminas eta y gamma. Como gases de arrastre se utilizaron helio e hidrógeno. Para establecer el papel de la humedad en la temperatura de descomposición, algunas muestras se trataron sin secado previo. El papel de la humedad en la dispersión final del metal puede verse en la Tabla 4.

Antes de analizar los resultados es procedente hacer algunas consideraciones relativas a los colores de las muestras. Como es sabido, el anión $[\text{PtCl}_4]^-$, de estructura plana, posee un color rojo anaranjado suficientemente intenso como para la determinación colorimétrica de bajas concentraciones de platino (84). La muestra del complejo soportado sobre vidrio Vycor presenta inicialmente un vivo color rojo. Los catalizadores preparados

sobre alúmina eta y gamma son blancos, con un casi imperceptible tinte rosado. Esto indica una fuerte perturbación de la esfera de coordinación del metal por acción del soporte. En cambio, los catalizadores preparados con $[\text{PtCl}_6]^{=}$, octaédrico, conservan el color amarillo del complejo. Observaciones recientes de este complejo soportado en alúmina, llevadas a cabo por reflectancia difusa (85), mostraron tres bandas de absorción a 275, 353 y 450 nm, en la región del UV-visible. Las dos últimas están presentes en el espectro del complejo disuelto en agua y corresponden a bandas de transición d-d. La tercera se correspondería con una banda de transferencia de carga (CT) de cloro a platino a 262 nm. Este corrimiento podría atribuirse a alguna interacción química del complejo con el soporte. La invariancia de las bandas d-d sugiere la conservación de la estructura octaédrica del complejo. La observación del color del metal reducido, marrón en la alúmina gamma y gris en la eta puede deberse a una interacción metal - soporte. Salvo en las muestras sin secar se ha evitado cuidadosamente la presencia de oxígeno y la mayor parte de las corridas se llevó a cabo en hidrógeno. Mas aún, el color permanece invariable en ambos casos aun luego de varias horas de pasaje de hidrógeno a 400°C. De manera que si el color del metal sobre la alúmina gamma se debe a la presencia de algún óxido, éste no puede deberse sino a algun grado de coordinación del platino con la red de oxígeno del soporte.

Las cinco primeras muestras de la Tabla 3 presentan una notable uniformidad en el rango de temperaturas de descomposición. Mientras las muestras 6 y 10 fueron impregnadas con $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$, la 14 lo fué con $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$, y la 12 con $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Si se tienen en cuenta las consideraciones formuladas en el párrafo anterior, la distinta naturaleza de los ligandos, las diferencias en los caminos de descomposición de los complejos

puros y la ausencia y presencia de humedad, debe llegarse a la conclusión de que ninguno de esos factores juega un papel determinante en la estabilidad de los complejos soportados, en presencia de una atmósfera reductora de hidrógeno. El resultado es tanto más sorprendente con respecto a la interacción del complejo con el soporte, pues en el caso del $[\text{PtCl}_4]^-$, por ejemplo, no sólo no hay diferencias entre las alúminas eta y gamma, en las cuales se verifica, como ya se dijo, una fuerte deformación del complejo, sino que su comportamiento es análogo al del complejo puro y al de la muestra testigo sobre vidrio de sílice.

TABLA 3

DESCOMPOSICION DE COMPLEJOS DE Pt SOPORTADOS SOBREALUMINA

| CATALIZADOR | TRATAMIENTO PREVIO | ATMOSFERA DESCOMPOSICION (Programa de temperatura 10 °C/min) | RANGO DE TEMPERATURA EN EL CUAL CAMBIA EL COLOR. (°C) | COLOR ORIGINAL | COLOR FINAL |
|-----------------------------|--|--|---|--|------------------------------------|
| 6-1 10-1 14-1 12-1 | Secados en aire a 80°C, durante 30 min, enfriados a temperatura amb. | Hidrógeno | 140 - 230 136 - 220 160 - 265 180 - 240 | Blanco Blanco Blanco Amarillo | Marrón Gris Marrón Marrón |
| 12-1 | sin secado previo | Hidrógeno | 180 - 240 | Amarillo | Marrón |
| 12-1 | | Helio | 180 - (a) | Amarillo | Ligeramente anaranjado |
| 9-1 | Secado en aire a 110°C | | 245 - 320 | Blanco | Gris |
| (b) | Secado en aire a 80°C | H ₂ | 130 - 210 | Rojo | Negro |

(a) La temperatura llegó a 450°C sin ulterior cambio de color.

(b) Muestra testigo preparada depositando 30 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ sobre 500 mg de Molido a 80 - 100 mallas.

Cabe señalar que durante el estudio de la muestra 12, húmeda, en corriente de hidrógeno, se observó condensación de agua en el extremo de salida del reactor y que allí se formó un frente de descomposición que avanzó en sentido inverso al del flujo de gas, probablemente por sustitución de ligandos, antes de la reducción final.

La descomposición en atmósfera inerte arrojó resultados similares a los de los compuestos puros. En las condiciones de la experiencia no se pudo lograr la descomposición total del $[\text{PtCl}_6]^-$ ni aún en presencia de humedad: al elevarse la temperatura por encima de 180°C , la muestra cambió a color anaranjado, signo de la formación de cloruros, hasta 450°C , cuando se interrumpe el calentamiento, sin cambios observables. Dado el carácter leve de la interacción complejo-soporte, es razonable suponer que el diagrama térmico reproduciría el del complejo puro, pues el $[\text{PtCl}_4]^-$, a pesar de los fuertes efectos de adsorción, ya comentados, descompuso en el rango de temperaturas del complejo no soportado.

III.4. Efectos del pretratamiento en el porcentaje de metal expuesto

En la Tabla 4 se resumen las condiciones de preparación de un conjunto de catalizadores. Las técnicas empleadas se describen en la Parte Experimental. El contenido de platino se reguló entre 0,3 y 1 %, como se muestra en la segunda columna. Los dígitos -1 y -2 que acompañan a la identificación se refieren al procedimiento utilizado para la reducción antes de la quimisorción de hidrógeno. Los que llevan el sufijo -1 fueron calentados en corriente de argón directamente desde temperatura ambiente hasta 400°C ;

TABLA 4

CARACTERISTICAS Y TRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS.

| CATALIZADOR | % Pt | CONDICIONES SECADO CAT. | PRETRATAMIENTO SOPORTE | SOPORTE | COMPLEJO DE IMPREGNACION | H/Pt |
|-------------|------|-------------------------|---|--|---|------|
| 1-1 | 0,28 | Aire, 110°C | Corriente de NH ₃ a temp. amb. cat. seco | γ -Al ₂ O ₃ | $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ | 0,44 |
| 1-2 | | | | | | 1,27 |
| 2-1 | 0,57 | Aire, 110°C | Se suspendió en agua antes de impregnación | | | 0,68 |
| 2-2 | | | | | | 1,15 |
| 3-1 | 0,52 | Aire, 110°C | Se suspendió en solución de HCl antes de impregnación | | | 0,51 |
| 3-2 | | | | | | 1,38 |
| 4-1 | 0,46 | N ₂ , 110°C | - | | | 1,26 |
| 5-1 | 0,49 | Vacío, 50°C | - | | | 0,57 |
| 6-1 | 0,51 | Aire, 110°C | - | | | 0,71 |
| 7-1 | 0,33 | Aire, 110°C | Se suspendió en sol. NH ₄ OH antes de impregnación | | | 0,23 |
| 8-1 | 0,47 | Aire, 110°C | - | η -Al ₂ O ₃ | | 0,21 |
| 8-2 | | | | | | 1,21 |
| 9-1 | 0,42 | Aire, 110°C | Corriente de NH ₃ a temp. amb. sobre cat. seco | | | - |
| 9-2 | | | | | | 0,58 |
| 10-1 | 0,59 | N ₂ , 110°C | - | | | 0,29 |
| 11-1 | 0,47 | Aire, 110°C | - | γ -Al ₂ O ₃ | $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,96 |
| 11-2 | | | | | | 1,23 |
| 11-3 | | | | | | - |
| 11-4 | | | | | | 0,75 |
| 12-1 | 1,23 | Aire, 110°C | - | | | 0,96 |
| 13-1 | 0,53 | Aire, 110°C | Se suspendió en sol. de HCl antes de la impregnación | | | 1,44 |
| 13-2 | | | | | | 1,38 |
| 14-1 | 0,24 | Aire, 110°C | - | γ -Al ₂ O ₃ | $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ | 1,44 |

luego de 20 minutos a esa temperatura, el argón fue reemplazado por hidrógeno para la reducción final. Los identificados con el prefijo -2 se secaron en corriente de gas inerte durante dos horas a 110°C y luego de cambiar el gas por hidrógeno se llevaron hasta 400°C . El catalizador 11-3 fue secado en corriente de argón a 110°C , se llevó luego a 400°C en el mismo gas, para cambiarlo finalmente por hidrógeno. Todos los calentamientos se llevaron a cabo con un programa incremental de 10 K/min y los tiempos de reducción a 400°C fueron invariablemente de 2 horas. El catalizador 11-4 fue preparado por resuspensión del 11 en solución amoniacal y posterior secado.

Las impregnaciones se hicieron con un volumen de solución igual al volumen de poros de la alúmina a impregnar. La atmósfera y la temperatura de secado en el rotavapor figuran en la tercera columna.

En varios casos el soporte se sometió a pretratamientos superficiales, que se describen en la cuarta columna.

Las columnas quinta y sexta dan cuenta del complejo y el soporte usado en cada caso, mientras la séptima columna registra la relación H/Pt , medida por quimisorción de hidrógeno por el método de pulsos.

Estos últimos resultados permiten extraer un conjunto de conclusiones acerca del peso de los distintos factores de preparación. La primera es que el método de impregnación utilizado, cualesquiera sean la naturaleza del complejo, la alúmina y el estado de su superficie, asegura alta dispersión del complejo, como lo demuestran los altos valores de H/Pt para las muestras -2. La sistemática reducción de la fracción de metal expuesto para las muestras no secadas antes de la descomposición del complejo, señala un hecho importante: si bien el agua presente no modifica, como ya se viera, las temperaturas de descomposición, provoca una migración y agrupamiento del complejo sobre la

superficie. El caracter inhibitorio del HCl en este proceso (muestra 13-1), sugiere la formación de complejos aquo, oxo o hidroxoxo en esta etapa.

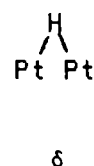
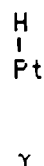
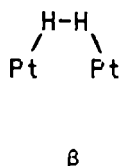
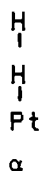
En conclusión, aunque es posible establecer un conjunto de diferencias menores en los referente al soporte o a la naturaleza del complejo metálico, el estado final del metal depende fundamentalmente del procedimiento de reducción del catalizador en el reactor, en particular, del secado previo del lecho.

IV. EL NUMERO DE HIDROGENO ACTIVO

IV.1. Estados del hidrógeno adsorbido

Las formas en las cuales el hidrógeno se adsorbe en los sitios activos del catalizador constituyen uno de los problemas mayores en la interpretación física de los procesos de hidrogenación mediante catalizadores de metal soportado. Una medida del mismo la da la indefinición todavía no resuelta acerca de las relaciones cuantitativas entre el hidrógeno y el metal descrita en la Parte B del Capítulo I.

Tsuchiya, Amenomiya y Cvetanovic (87), estudiando el sistema hidrógeno - negro de platino mediante la técnica de desorción a temperatura programada (TPD), encontraron cuatro máximos a 170, 250, 360 y 600 K, que atribuyeron a otras tantas formas de adsorción irreversible, α , β , γ y δ ; las dos primeras moleculares y las otras dos atómicas. Fundándose en un estudio espectroscópico de Pliskin y Eischens (88) y en predicciones teóricas de Toya (89), asignaron las formas α y γ , a enlaces lineales entre el platino y el hidrógeno, y las formas β y δ a enlaces en puente, de acuerdo con el siguiente esquema:



Prosiguiendo su estudio, Tsuchiya y col. (90), investigaron la reacción de intercambio protio - deuterio sobre platino a bajas temperaturas (77 a 200 K) y concluyeron que las formas activas serían la α y la γ , mientras la β y la δ serían inactivas. Para verificar este hecho el autor llevo a cabo la siguiente experiencia: 500 mg de catalizador fresco (0,5 % Pt) se saturaron con pulsos de hidrógeno. Un TPD a 10 K/min dió el diagrama de la Figura 1(a). Se observan las bandas correspondientes a las formas γ y δ , con un hombro sobre la γ . Se volvió a saturar con hidrógeno, se hizo otro TPD hasta 220°C y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se volvió a correr un TPD y se obtuvo el diagrama de la Figura 1(b). El calentamiento hasta 220°C desorbió el hidrógeno γ . Se volvió a saturar con hidrógeno y a desorber hasta 220°C. Se enfrió nuevamente a temperatura ambiente y se inyectaron pulsos de etileno. No hubo producción de etano, es decir, la forma δ es inactiva también en metal soportado. La forma δ es más estable que la γ . Sin embargo, para ver si el hidrógeno δ puede convertirse en γ , una muestra con solamente hidrógeno δ se dejó confinada 12 h a temperatura ambiente. Cumplido este lapso se corrió un TPD y no se detectó desorción de hidrógeno: como era de esperar, la forma δ se había desorbido directamente.

Por razones que se darán más adelante cobra particular importancia una serie de experiencias descritas por Tsuchiya y col. (90): sometiendo la muestra de negro de platino a tiempos crecientes en atmósfera de hidrógeno a 350°C, los autores encontraron que las cantidades de hidrógeno adsorbido tendían a un valor límite a medida que aumentaban los tiempos de adsorción. El valor máximo obtenido correspondió a una relación H/Pt de 1,8. Cabe hacer notar la frecuencia con que aparecen en la literatura valores de H/Pt mayores que 1 para catalizadores soportados de alta dispersión.

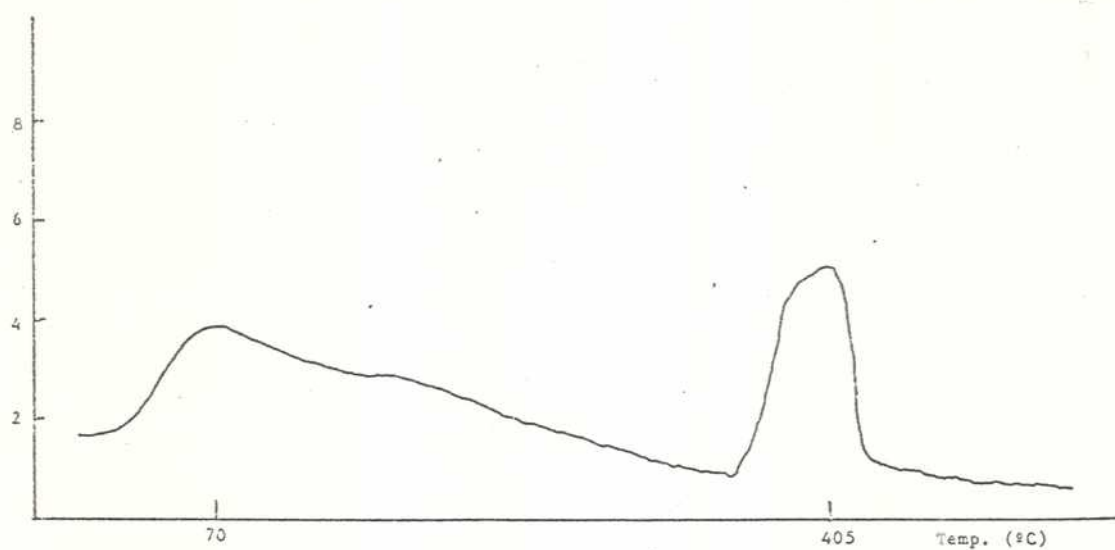


Figura 1a). TPD: 500 mg de catalizador 0,5 % Pt/Al₂O₃, saturado con pulsos de hidrógeno a temperatura ambiente. Velocidad de calentamiento, 10 K/min.

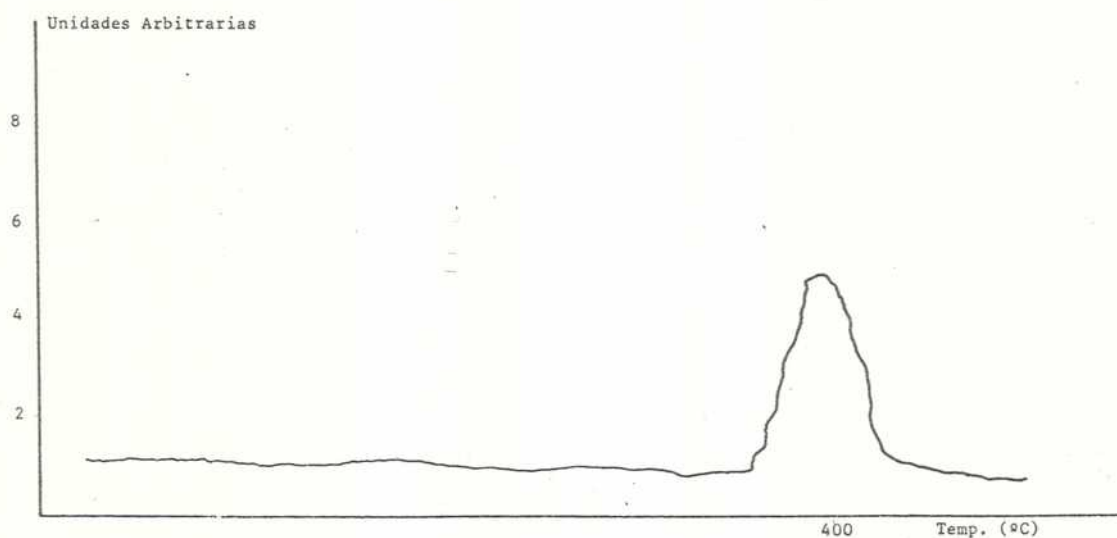


Figura 1b). TPD. La misma muestra anterior resaturada con hidrógeno y calentada hasta 220°C, con el mismo programa. Enfriada a TA antes de iniciar la corrida que se muestra.

La complejidad del estudio de las formas de adsorción del hidrógeno en un catalizador de metal soportado acrece si se tienen en cuenta dos hechos adicionales. El primero es la migración de hidrógeno atómico desde el metal a las regiones adyacentes del soporte, que es incapaz de disociar H_2 por sí mismo, fenómeno que ha recibido el nombre de "spillover". La primera evidencia experimental de "spillover" se atribuye a Khoobiar (91), quien halló que el Pt/Al_2O_3 catalizaba la reacción de WO_3 con H_2 para la formación de un bronce de tungsteno-hidrógeno (WO_3H_x). Entre la copiosa y contradictoria literatura dedicada al tema merecen destacarse las experiencias del grupo de Villeurbanne(92), quienes demostraron que la alúmina pura, en ausencia del metal, se hacía activa para la hidrogenación de olefinas si se trataba con hidrógeno a altas temperaturas, en contacto con platino.

Kramer y André (93), generaron una banda de desorción de hidrógeno a $460^\circ C$, en TPD, sometiendo alúmina pura a una presencia de 710 Torr de hidrógeno, frente a una descarga de alta frecuencia. Esta banda coincidía con otra de Pt/Al_2O_3 , luego de 3 horas a $400^\circ C$ en atmósfera de hidrógeno y estaba ausente cuando la temperatura de adsorción era de $25^\circ C$.

No obstante, la contribución de los sitios generados en el soporte al total de centros activos en una reacción "normal", es decir, en presencia del metal, es cuestión aun no resuelta. En varias ocasiones se publicaron trabajos que mostraban un aumento de la velocidad de reacción como efecto de la dilución en alumina del platino soportado (94-96), pero las técnicas empleadas y la interpretación de los resultados fueron seriamente objetadas por otros investigadores (97,98). Como dice Bond, "es sorprendente que este útil efecto potencial no haya sido posterior y más cuidadosamente estudiado." (99)

El segundo hecho que viene a complicar el estudio de las formas de

interacción del hidrógeno con el metal soportado es la existencia de hidrógeno catalíticamente activo reversiblemente adsorbido, es decir, presente solamente bajo una presión finita del gas.

El hidrógeno adsorbido irreversiblemente es invisible a las modernas técnicas de exploración superficial. En un trabajo ya mencionado (88), Pliskin y Eischens asignan una banda de absorción en el infrarrojo, de 2120 cm^{-1} a hidrógeno atómica y reversiblemente adsorbido sobre un átomo de metal. Bassett y col. estudiaron el efecto de la presión de hidrógeno sobre la intensidad de esa banda y hallaron que la cantidad de hidrógeno reversiblemente adsorbido a 50 Torr se decuplicaba al llegar a 600 Torr (100,101).

En resumen, si se tiene en cuenta que para catalizadores de alta dispersión son frecuentes valores de H/Pt del orden de 1 o mayores, medidos por quimisorción irreversible; que es posible la migración de átomos de hidrógeno desde el metal al soporte, y que las cantidades de hidrógeno reversiblemente adsorbido son del orden del irreversible y aún mayores, puede afirmarse que los estados del hidrógeno adsorbido en un catalizador de platino soportado sobre alúmina constituyen un conjunto bastante amplio, acerca de los cuales es poco lo que hoy se sabe.

IV.2. El Número de Hidrogeno Activo.

En capítulos anteriores se hizo una descripción exhaustiva del estado actual de la teoría y la práctica de las determinaciones del metal superficial en los catalizadores de platino soportado en alúmina. La falta de acuerdo acerca de los métodos adecuados para una determinación tan importante no es de menor cuantía. Basta para ello, como ejemplo, observar los resultados

transcritos en la tabla 3 de la referencia (102) donde los valores obtenidos por dos laboratorios para la adsorción de CO sobre dos muestras del mismo catalizador, reducidas en idénticas condiciones, son 25 y 92 cm³/g de catalizador. El problema no es de rigor teórico, sino de confiabilidad. Un ejemplo puede ilustrar el punto: El método BET para la medición de áreas superficiales de sólidos ha sido objeto de numerosas objeciones desde su aparición en 1938, sin embargo, cada vez que sus resultados fueron comparados con los obtenidos por otros métodos han demostrado ser dignos de confianza.

Si bien se han encontrado correlaciones entre la actividad para la hidrogenación y el porcentaje de metal expuesto en un número de casos, la realidad física de esas correlaciones es aun oscura.

En 1968, Boudart y col. (103) señalaban que "for systematic studies of catalytic reactivity it is essential the use of a test reaction which is not demanding...". Esta idea puede entenderse como un llamado de atención acerca de la pregunta: En qué medida la "reactividad catalítica" es dependiente de la "fracción de metal expuesto" -determinada por cualquiera de los métodos en uso- (& haciendo abstracción de su dudosa confiabilidad)?

Como una respuesta a esta interrogante se propone una reacción de prueba mediante la cual puede medirse el número de átomos de hidrógeno activo presentes en el catalizador. La reacción propuesta es la hidrogenación de etileno a temperatura ambiente mediante el método de pulsos. El producto de la reacción, etano, se desorbe cuantitativamente y puede ser medido. El método consiste en la determinación alternada de ET/H y HT/E. El primer ET/H se lleva a cabo sobre el catalizador recién reducido y permite calcular el número total de átomos de hidrógeno por átomo de platino, que es función del tiempo de reducción del catalizador:

$$NAH = 2(E/ET)/Pt \text{ total}$$

Los títulos HT/E que pueden determinarse a continuación dan el HC y con él la fracción de metal expuesto, mediante las expresiones

$$HC = HT/E - E/HT$$

$$H/Pt = 2HC/Pt \text{ total}$$

El método de titulación de alqueno fue propuesto inicialmente por Sermon y Bond (104), como una reacción en flujo a 373 K, con una baja presión parcial de etileno, diluido en nitrógeno. Este procedimiento adolece de dos limitaciones: primero, el operar a alta temperatura reduce, por desorción, la cantidad de hidrógeno a titular, como se ve en los espectros de TPD (87, 93, 105); segundo, a 373 K pueden tener lugar reacciones laterales (104) que no ocurren a temperatura ambiente.

Posteriormente se publicaron varias aplicaciones del método de titulación con olefinas (106 - 108, 112). Más adelante se analizarán las diferencias entre esos enfoques y el de este trabajo.

Para ilustrar los alcances del método propuesto se hicieron una serie de determinaciones en un conjunto de catalizadores. Como aplicaciones específicas del mismo se estudiaron las reacciones de hidrogenólisis del ciclopropano y de hidrogenación de benceno.

La preparación de los catalizadores y las técnicas empleadas están descritas en la Parte Experimental.

IV.2.1. Resultados y análisis: Las Tablas 1, 2 y 3 muestran los resultados de varias corridas para un conjunto de catalizadores.

TABLA 1
Titulaciones de Etileno e Hidrógeno sobre catalizador 11

| ET/H | E/ET | HT/E | E/HT | HC | NAH | H/Pt | $\frac{HT/E}{E/HT}$ |
|-------|-------|-------|------|------|------|------|---------------------|
| 16.20 | 11.34 | | | | 2.25 | | |
| 17.25 | 13.02 | 10.20 | 3.57 | 6.63 | 2.59 | 1.32 | 2.9 |

Tabla 1: Se secó una muestra de catalizador 11 con 10,1 μmol de platino sobre alúmina gamma durante 2 h a 390 - 395 K en flujo de gas portador. Luego se llevó hasta 675 K en flujo de gas hidrógeno, a 10 K/min (30 mL/min) y se mantuvo a esta temperatura durante 13,5 h. Finalmente se reemplazó el hidrógeno por gas portador y se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se tituló con pulsos de etileno. Los productos fueron solamente etano y etileno. No se detectó desplazamiento de hidrógeno.

Para evaluar las pérdidas de hidrógeno durante el enfriamiento en gas inerte, el catalizador fue tratado con una corriente de hidrógeno, a temperatura ambiente, durante 10 minutos, seguido de un barrido con gas portador por otros 10 minutos. El E/ET aumento en un 15 % y, consecuentemente, el NAH.

Inmediatamente después de esta segunda determinación de ET/H, el catalizador fue titulado con pulsos de hidrógeno. 10,2 μmol de H_2 produjeron 3,57 μmol de etano (E/HT), quedando adsorbidos sobre la superficie 6,63 μmol de H_2 , que corresponden a un H/Pt de 1,32. El cociente (HT/E)/(E/HT) se analiza

TABLA 2
Titulaciones de etileno e hidrógeno sobre catalizador A

| ET/H | E/ET | HT/E | E/HT | HC | NAH | H/Pt | $\frac{HT/E}{E/HT}$ |
|-------|-------|-------|------|------|------|------|---------------------|
| 23.70 | 17.49 | 10.28 | 3.82 | 6.46 | 2.33 | 0.84 | 2.69 |
| | | 11.15 | 3.77 | 7.38 | | 0.96 | 2.96 |
| 19.29 | 13.51 | 11.05 | 3.75 | 7.30 | 1.76 | 0.95 | 2.95 |
| | | 11.15 | 3.74 | 7.31 | | 0.95 | 2.98 |
| | 18.07 | | | | 2.35 | | |
| | 17.04 | 11.34 | 3.62 | 7.72 | 2.22 | 1.00 | |
| | | 10.66 | 3.67 | 6.99 | | 0.90 | |

Muestra la misma serie de experiencias realizadas sobre catalizador A, preparado sobre alúmina eta. El catalizador, luego de la reducción, se enfrió directamente en hidrógeno. Los valores de 19,29 y 13,51 para ET/H y E/ET, respectivamente, se obtuvieron luego de pasar 10 minutos de hidrógeno y 10 minutos de gas inerte. La exposición prolongada a una corriente de hidrógeno muestra que el NAH alcanza un valor límite.

La Tabla 3, que responde al catalizador No. 10 del Committee on Reference Catalyst, de la Catalysis Society of Japan, remitido gentilmente por el profesor Yuichi Murakami, muestra la variación del NAH con el tiempo de tratamiento en hidrógeno. (Nota: No es el cat. 10 de la Tabla 4, Cap. III.)

TABLA 3

Influencia del tiempo de reducción a 673 K.
Catalizador No.10 (Catalizador enfriado en gas inerte).

| Tiempo de reducción (horas) | NAH | H/Pt |
|--------------------------------|-----|------|
| 0.25 | 1.2 | 0.83 |
| 1.0 | 2.6 | 0.84 |
| 10.0 | 4.3 | 0.73 |

Tabla 4

| Muestra | % Pt | ET/H μmol | E/ET μmol | HT/E μmol | E/HT μmol | HC(1) μmol | HC(2) μmol | H/Pt μmol | E/ET HC | HT/E E/HT |
|----------------|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|--------------|
| <u>2</u> (I) | 0.57 | 12.8 | 6.8 | 13.1 | 4.5 | 8.6 | 8.6 | 1.3 | 0.8 | 2.9 |
| <u>2</u> (II) | 0.57 | 11.3 | 5.7 | 11.3 | 4.2 | 7.1 | N.D. | 1.1 | 0.8 | 2.7 |
| <u>13</u> | 0.53 | 12.9 | 6.5 | 14.3 | 4.9 | 9.4 | 9.4 | 1.4 | 0.7 | 2.9 |
| <u>3</u> (I) | 0.52 | 13.9 | 7.3 | 15.6 | 5.3 | 10.3 | N.D. | 1.6 | 0.7 | 2.9 |
| <u>3</u> (II) | 0.52 | 7.0 | 3.3 | 6.9 | 2.4 | 4.5 | N.D. | 0.7 | 0.7 | 2.9 |
| <u>1</u> | 0.28 | 7.8 | 3.9 | 7.7 | 2.7 | 5.0 | 4.9 | 1.5 | 0.8 | 2.9 |
| <u>2</u> | 0.42 | 6.0 | 3.0 | 5.9 | 2.2 | 3.7 | 3.3 | 0.7 | 0.8 | 2.7 |
| <u>11</u> (I) | 0.47 | 9.6 | 4.1 | 9.7 | 3.6 | 6.1 | N.D. | 1.0 | 0.7 | 2.7 |
| <u>11</u> (II) | 0.47 | 7.3 | 3.3 | 7.5 | 2.7 | 4.8 | 5.9 | 0.9 | 0.7 | 2.8 |

Comentarios a la Tabla 4: 2 (I): Alrededor de 500 mg de catalizador, secados a 393 K durante 2 h en una corriente de Ar (35mL/min) y luego reducido

en hidrógeno (35 mL/min) por 2 h. Después de enfriar en Ar hasta temperatura ambiente se efectuaron varios ciclos OT/HT. Después del último HT, la muestra se calentó nuevamente a 725 K (10 K/min) en gas inerte, mantenida 0,5 h a esta temperatura y enfriada hasta temperatura ambiente. La superficie fue saturada con pulsos de hidrógeno antes de la titulación con etileno.

2(II): La misma carga 2(I) después de 6 días de uso. Se llevaron a cabo varios ciclos ET/H - HT/E, desorciones a temperatura programada y rereducciones. Durante este tiempo se evitaron temperaturas superiores a 723 K.

13,3(I), 1, 9 y 11(II): Pretratamiento idéntico a la muestra 2. Para la muestra 11(II) se excluyeron los ciclos OT - HT.

3(II): Carga tomada de la misma partida que la 3(I). El reactor fue calentado hasta 673 K (10 K/min) en flujo de hidrógeno, sin secado previo. Ciclos de HT - OT y TPD precedieron el primer ET/H. La muestra 11(I) recibió el mismo pretratamiento que la 3(II), excluyendo los ciclos HT - OT.

Los valores registrados en la Tabla 4 son el promedio de varios ciclos de ET/H - HT/E. Los primeros valores de ET/H y E/ET fueron omitidos por simplicidad. En esta tabla puede verse la coincidencia entre los valores de HC, determinados por quimisorción directa (HC(2)) y aquellos obtenidos por diferencia entre HT/E y E/HT (HC(1)).

En los resultados tabulados hay varios aspectos que merecen destacarse:

1.- Los valores del NAH dependen fuertemente del pretratamiento del catalizador.

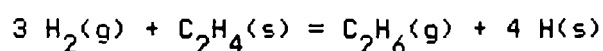
2.- NAH sustancialmente mayores que 2 indican coparticipación del soporte.

3.- Los átomos de hidrogeno activo se restituyen por exposicion del

catalizador a una corriente de hidrógeno durante cortos lapsos. Este hecho indica que los sitios generados por spillover adsorben hidrógeno activo a temperatura ambiente.

4.- Los valores 0,7 - 0,8 de las relaciones $(E/ET)/(HC)$ sugieren que una parte del hidrógeno superficial no es activo. Este podría ser el hidrógeno δ de Tsuchiya, Amenomiya y Cvetanovic. Una corrida de TPD luego de una determinación de ET/H muestra una banda con un máximo a 440°C.

5.- Los valores de la relación $(HT/E)/(E/HT)$ de muy aproximadamente 3 indican que una molécula de etileno activamente adsorbida ocupa 4 sitios de hidrógeno, según la reacción:



Leclercq y col. (111), titulando el hidrógeno adsorbido con flujo de etileno a 373 K, calcularon, a partir de la pérdida de etileno durante la titulación, que una molécula de etileno ocupa 3 sitios de hidrógeno. Esta aplicación del método no tiene en cuenta que la pérdida de etileno a 373 K puede deberse a varias causas. Por otra parte, estos autores no operan con cantidades absolutas, pues su método no lo permite, sino con relaciones de flujo. En la primera fila de la Tabla 2, por ejemplo, 23,70 μmol de etileno produjeron 17,49 μmol de etano; 3,82 μmol fueron recuperados posteriormente como etano, durante la titulación con hidrógeno. En consecuencia, 2,39 μmol de etileno quedaron, en este caso, inactivamente adsorbidos. En el método de flujo esta cantidad podría ser aun mayor, pues detrás del frente de reacción hay una presión parcial finita de etileno que, seguramente, promueve adsorción reversible de etileno.

IV.2.2. Causas de error en la determinación del NAH y el HC

La autohidrogenación de etileno y la posibilidad de reacción entre las

especies adsorbidas durante los períodos de análisis entre pulsos fueron explorados como causas de error.

Para evaluar los efectos de la autohidrogenación se saturó una muestra de catalizador con etileno y se dejó 1 h en corriente de gas portador, con la trampa I (Fig. 2, Capítulo II) sumergida en nitrógeno líquido. El análisis del contenido de la trampa mostró solamente trazas de etano, lo que significa que los efectos de la autohidrogenación son despreciables a temperatura ambiente. Este hecho ya había sido señalado por Sermon y Bond para 377 K (106)

Para la segunda causa de error, esto es, la posibilidad de la pérdida de etano durante el análisis del contenido de la trampa, luego de cada pulso, se llevó a cabo la siguiente experiencia.

Una carga de catalizador con 12,5 μmol de Pt se saturó con 22,8 μmol de hidrógeno atómico. Se envió un primer pulso de etileno de 8,3 μmol y los productos trapeados se analizaron de la manera usual. El único producto recolectado fue etano, 5,8 μmol . El catalizador retuvo 11,2 μmol de hidrógeno y 2,5 μmol de etileno. Luego de terminado el análisis (ca. 10 min) se repuso el baño refrigerante en la trampa I durante 1 h. El único producto recolectado fue nuevamente etano: 1,1 μmol . Luego se inyectó de nuevo la olefina y se recogió etileno y 1,4 μmol de etano. Aunque la cantidad de etano recogida durante la hora de trapeo sin especies reactivas en la fase gaseosa no es despreciable, fue alrededor de la mitad de la producida por un pulso de etileno con un tiempo de residencia de unos pocos segundos.

En otra corrida, partiendo de la misma cantidad de catalizador fresco (alrededor de 12 μmol de Pt) saturado en hidrógeno, se evaluó la velocidad de desorción de hidrógeno a temperatura ambiente, midiendo la cantidad necesaria para resaturarlo mediante pulsos. La medición se llevó a cabo durante tres

horas y se estableció que la velocidad de desorción de hidrógeno en las condiciones experimentales descritas era constante y del orden de $1 \mu\text{mol/h}$. Este valor indica que una parte sustancial -si no todo- del etano producido en la experiencia anterior fue efecto del hidrógeno migrante en la fase gaseosa, por desorción.

Los resultados de estas dos experiencias tienen doble significado.

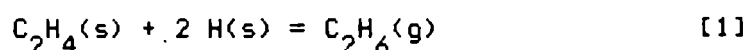
En primer lugar, que el máximo error en la medición del NAH es del orden de un 10 % en defecto. El error real debe ser sustancialmente inferior, por cuanto en los primeros tres o cuatro pulsos se ha eliminado la mayor parte del hidrogeno a medir. La segunda consecuencia es de carácter mecanístico y se estudia a continuación.

IV.2.3. Mecanismo de la hidrogenación de etileno sobre platino soportado

La hidrogenación de etileno catalizada por platino es una reacción rápida (98, 109, 110) y para obtener información cinética es necesario hacer las mediciones a temperaturas inferiores a 273 K. En cuanto a los ordenes de reacción, los datos publicados son bastante coincidentes en atribuir orden 1 al hidrogeno y discrepan entre 0 y -0,5, con relacion al etileno. Cualquiera sea el caso, es legítimo suponer que las diferencias puedan atribuirse a las condiciones experimentales elegidas, pues en uno de los trabajos mas recientes, Soma (112), estudiando la reaccion a 203 K, encuentra un máximo en la velocidad de reacción a presión constante de hidrógeno y aumento de la presión parcial de etileno. La conclusion que puede extraerse es que el etileno se adsorbe ocupando la mayor parte del area activa del catalizador. En consecuencia, un aumento de la presión parcial de etileno jugaría un papel inhibitorio.

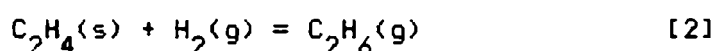
A partir de los trabajos de Horiuti y Polanyi el consenso es que la reaccion ocurre por un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, es decir, con las dos

especies adsorbidas:

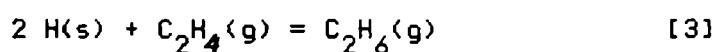


Soma mide el grado de recubrimiento de la superficie del catalizador por medio de la banda de 2120 cm^{-1} para el hidrógeno que, como ya se dijo, corresponde a hidrógeno reversiblemente adsorbido y la de 1205 cm^{-1} para el complejo π del etileno con el metal (113), procedimiento que no tiene en cuenta el hidrógeno adsorbido irreversiblemente. Por otra parte, la ausencia de la banda de "stretching" C-H del metilo durante la reacción arroja serias dudas sobre el mecanismo usualmente admitido, en el cual la etapa determinante de la velocidad de reacción es la fijación del segundo hidrógeno sobre el radical etilo adsorbido. Soma también encuentra que cuando evacua el sistema la reacción cesa, a pesar de quedar la superficie del catalizador saturada con hidrógeno y etileno. La razón de no haberse verificado estos hechos con anterioridad puede atribuirse a que las mediciones se han hecho siempre en reactores de flujo o de recirculación, de modo que siempre hay sobre el catalizador una presión finita de los reactantes.

La titulación de etileno con pulsos de hidrógeno (HT/E) corresponde a la reacción:



y la titulación de hidrógeno adsorbido con etileno (ET/H) a:



Los hechos apuntados sugieren que la reacción global ocurre por coparticipación de las reacciones [2] y [3], con predominio de la primera. Los términos $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ no significan que la molécula gaseosa reaccione directamente con la adsorbida, este mecanismo no excluye la necesidad de adsorción de los dos participantes para que haya reacción, lo que quieren decir

es que la reacción depende de que haya por lo menos uno de los reactivos en la fase gaseosa. Si hay etileno adsorbido e hidrógeno gaseoso, la reacción avanza; si hay hidrógeno adsorbido y etileno gaseoso, también, pero la reacción [1], en ausencia de hidrógeno o etileno gaseoso, no ocurre. Aun rechazando la hipótesis de un mecanismo de Eley-Rideal, debe admitirse que no hay un camino de reacción único.

IV.2.4. Ubicación de los sitios activos

Como ya se dijo, los altos valores del NAH no dejan dudas en cuanto a la existencia de hidrógeno atómico fuera del platino. Lo que no es inmediato es si el metal y el soporte coparticipan en la reacción o si, por el contrario, el hidrógeno del soporte debe retornar al metal (reverse spillover) para reaccionar con el etileno. La diferencia en los efectos cinéticos de ambos comportamientos, es evidente.

La complejidad de la estructura superficial de la alúmina y del estado del metal altamente disperso, así como la posibilidad de existencia de SMSI y la escasez -casi ausencia- de información espectroscópica sobre los estados del hidrógeno adsorbido, obligan a considerar cualquier modelo con extremada cautela.

En un trabajo de hidrogenación por pulsos de 1-buteno a temperatura ambiente sobre catalizadores de platino soportado en vidrio poroso, Augustine y Warner (107) adoptaron el criterio de acción simple para los átomos de hidrógeno. En una publicación más reciente (108), con el mismo sistema, hallaron valores mucho más altos que los registrados en este trabajo: 24 pulsos sucesivos de 1-buteno sufrieron conversión total, es decir, 10,7 μmol sobre 1,1 μmol de platino total en el reactor (Fig. 3, Ref. 108). A partir del pulso 25, aunque la conversión empezó a disminuir, todavía seguía recogiendo cantidades

considerables de hidrógeno. Ellos explicaron estos resultados como efecto de un rápido retorno del hidrógeno al metal (fast reverse spillover). En el trabajo anterior (107), basándose en la estructura de los complejos de platino, Augustine clasificó los átomos superficiales en tres grupos, en función de su grado de insaturación coordinativa, 1M (átomos superficiales), 2M (en aristas) y 3M (en esquinas) y evaluaron la proporción de cada uno de ellos en su catalizador. Definiendo como sitio activo un átomo de platino, concluyeron que los únicos aptos para hidrogenar la olefina completamente son los 3M y que la migración de hidrógeno entre los distintos tipos no tenía lugar, esto último basándose en sus resultados y los de Tsuchiya ya descritos (87). A la luz de estas hipótesis resulta difícil explicar como 1,1 μmol de platino total, que deben contener solamente 0,163 μmol de sitios 3M, pueden hidrogenar 0,446 μmol de olefina por pulso.

Los diagramas de desorción a temperatura programada (93) muestran que el hidrógeno de "spillover" se recombina y desorbe a temperaturas superiores a los 400°C. Si su movilidad a temperatura ambiente fuera tan alta como lo sugiere Augustine, la recombinación y desorción en tales condiciones sería también alta, cosa que no ocurre. Esta debe ser considerada una fuerte evidencia de que la hidrogenación ocurre in situ. De ser así, los sitios activos deben responder a la existencia de complejos que impliquen la proximidad del platino, pues la reacción del hidrógeno activado sobre la alúmina pura, además de presentar un largo período de inducción, es muy lenta con relación a la que ocurre sobre el metal y su contribución a la velocidad total sería despreciable.

IV.2.5. El NAH y la reactividad

Así como las evidencias recogidas hasta ahora no permiten establecer de

manera directa cual es la participación del soporte en la expresión global de la velocidad de reacción, está también sin respuesta la relación entre el NAH y la actividad del catalizador. En las experiencias de Vannice y Neikam (79) y Schlatter y Boudart (80) ya citadas, en las cuales se refutaban los resultados de Sancier (77) y Sinfelt y Lucchesi (76), el pretratamiento del catalizador incluía la hidrogenación del catalizador por varias horas a altas temperaturas, 4 h a 400°C mas dos horas a 200°C, para el primero, y no menos de 4h a 400°C para el segundo. En esas condiciones puede decirse, con los resultados de este trabajo, que el NAH se hallaba ya en valores asintóticos. Teniendo en cuenta, además, las objeciones de Vannice sobre el estudio de reacciones de orden cero por el metodo de pulsos, se hicieron dos series de experiencias, una por el método de flujo (114) y la otra por el de pulsos (115).

En las Figuras 2, 3 y 4 se representan los resultados de ambas series de experiencias, las que muestran claramente un aumento de la actividad inicial de los catalizadores con el tiempo de hidrogenación a alta temperatura y un claro paralelismo entre las reacciones en flujo y en pulsos. Para la fuerte desactivación del catalizador usado en las reacciones en flujo existen hoy dos explicaciones no definitivamente reconocidas: una, la mas inmediata, que la actividad cae por reducción del número de sitios activos por envenenamiento o bloqueo y la segunda, más reciente, que los residuos adsorbidos sean el verdadero catalizador (116).

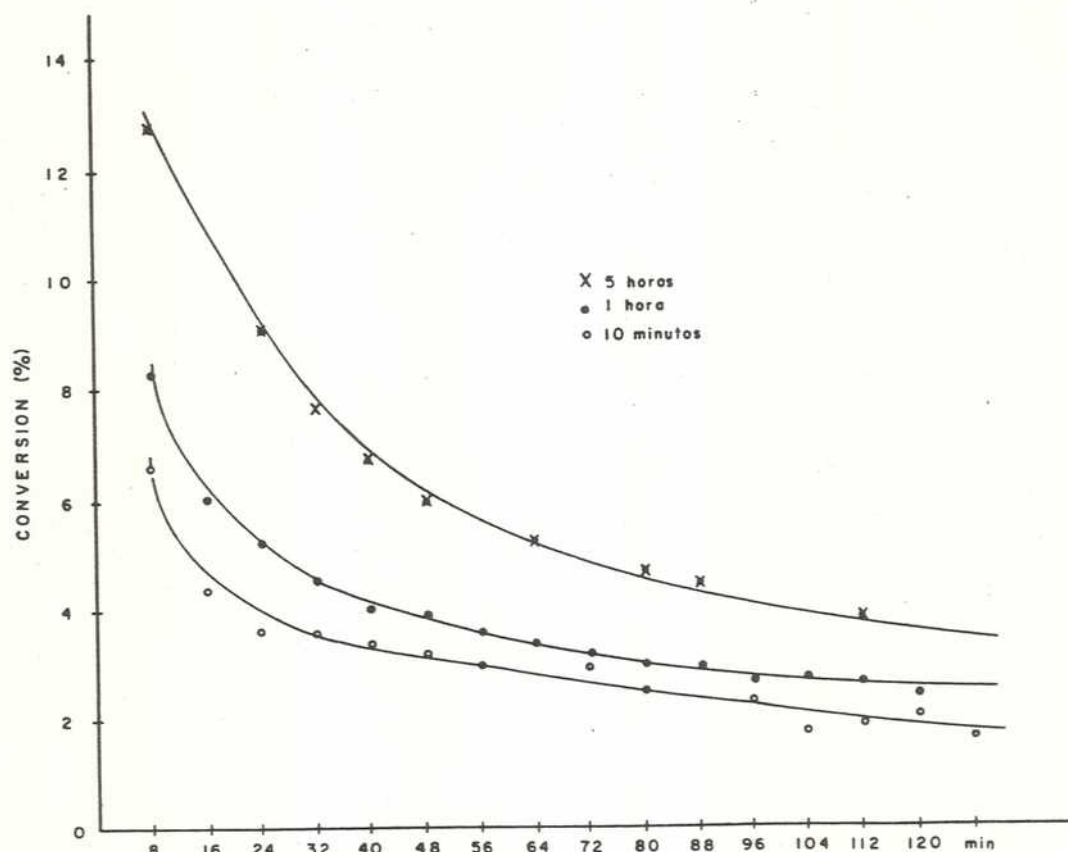


Figura 2. Hidrogenación de etileno en flujo. Condiciones:

Catalizador: 10 mg de catalizador 1 diluido en 190 mg de vidrio Vycor.

Temperatura de reacción: 0°C .

Flujo de mezcla: 50 mL/min.

Composición de la mezcla: (Complemento N_2)

○ 39 Torr C_2H_4 ; 309 Torr H_2 .

● 42,8 Torr C_2H_4 ; 314 Torr H_2 .

x 50,9 Torr C_2H_4 ; 313 Torr H_2 .

La corrida con 1 hora de hidrogenación a 400°C se hizo sobre la misma muestra de 10 minutos. La experiencia con 5 horas de hidrogenación se hizo con catalizador fresco.

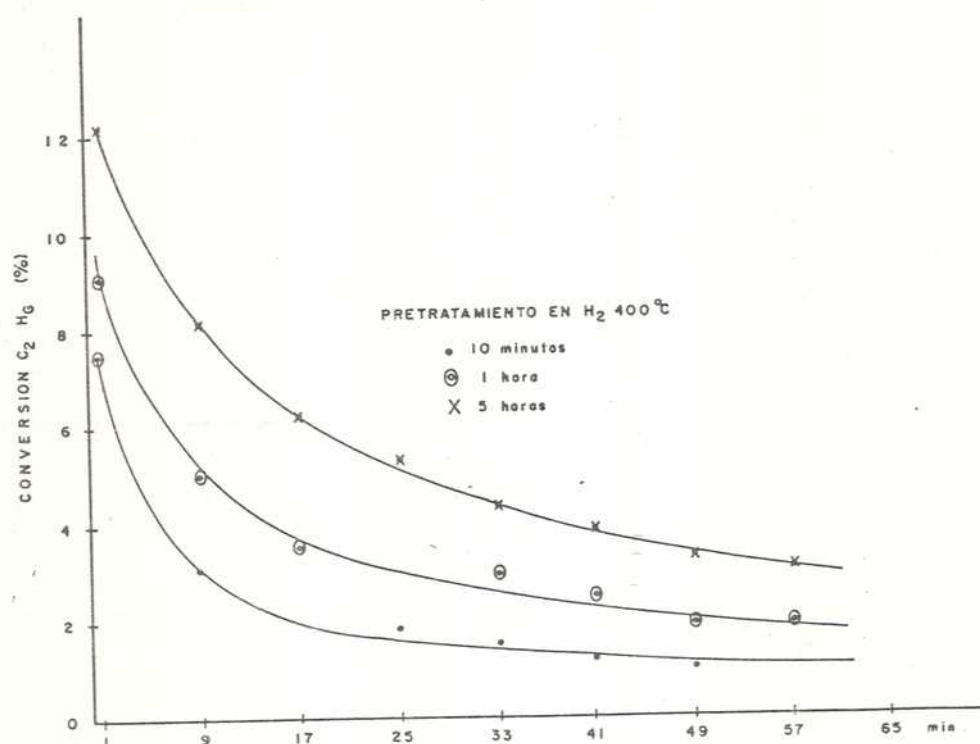


Figura 3. Hidrogenación de etileno en flujo.

Catalizador: 61 mg de catalizador diluido en 180 mg de vidrio Vycor.

Temperatura de reacción: -40°C.

Tratamiento: Secado 2 horas en N_2 (40 mL/min) a 120°C. Calentamiento hasta 400°C a 10 K/min, en N_2 . 10 minutos en H_2 a 400°C. Enfriamiento a temperatura de reacción en N_2 . Luego de la primera corrida el catalizador se calentó en oxígeno hasta 300°C (40 mL/min), condición en la que se mantuvo 20 min. Se aumentó después hasta 400°C en N_2 y se mantuvo en H_2 a esta temperatura durante 50 min. Para la tercera corrida se procedió del mismo modo, hidrogenando 4 horas, el complemento de 5 horas.

Condiciones de la reacción: (Complemento N_2)

| Tratamiento | Presión H_2 | Presión C_2H_4 | Flujo mezcla |
|-------------|---------------|------------------|--------------|
| 10 min | 381,5 Torr | 49,8 Torr | 149 mL/min |
| 1 hora | 381,5 Torr | 49,0 Torr | 144 mL/min |
| 10 horas | 387,0 Torr | 49,6 Torr | 145 mL/min |

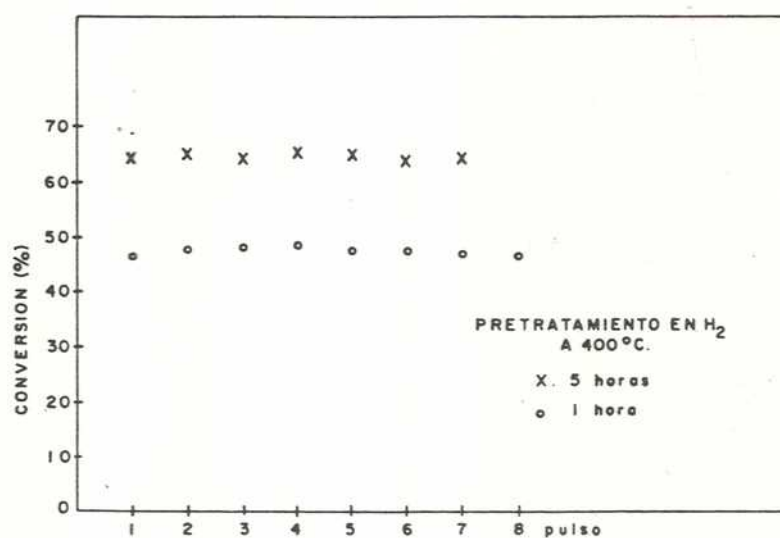


Figura 4. Hidrogenación de etileno por pulso en flujo de H_2 .

Catalizador: 13,3 mg de catalizador A (0,52 % de Pt sobre alumina eta).

Temperatura de reacción: $-50^\circ C$

Flujo de H_2 : 55 mL/min.

Pulso de C_2H_4 : 8,5 μmol .

Tratamiento: 2 horas a $120^\circ C$ en helio. Calentamiento hasta $400^\circ C$ en helio. 1 hora y 5 horas a $400^\circ C$ en H_2 y enfriamiento en H_2 hasta la temperatura de reacción. Las dos corridas se hicieron sobre catalizador fresco.

V. APLICACIONES DEL NAH.

Aplicación del NAH al Estudio de la Hidrogenólisis de Ciclopropano e Hidrogenación de Benceno Sobre Platino-Alúmina

INTRODUCCION: Con el fin de establecer si el concepto de NAH, es decir, el uso de la hidrogenación de etileno como reacción de prueba, se encuentra más asociado al de "reactividad" del catalizador, que el clásico de fracción de metal expuesto (Capítulo I), el método se aplicó a dos reacciones mecanísticamente distintas, la hidrogenólisis de ciclopropano y la hidrogenación de benceno.

V.1. Hidrogenólisis del ciclopropano

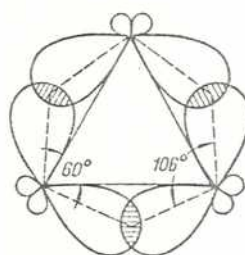


Figura 1. Estructura del ciclopropano.

(Tomado de referencia (117))

Esta reacción, a diferencia con las parafinas lineales, ocurre a bajas temperaturas. La razón se encuentra en las singularidades de la estructura del ciclopropano, ya que el ángulo que forman los orbitales de enlace de los átomos de carbono es de 106° y el de los enlaces H-C-H es de 120° , condiciones que se aproximan mas a una hibridización sp^2 del carbono que a la sp^3 que correspondería a su carácter de hidrocarburo saturado. La Figura 1 ilustra estos puntos.(117)

Las técnicas utilizadas y los reactivos están descritos en la Parte Experimental.

V.1.1.Resultados y análisis: Las determinaciones del título de ciclopropano (CPT/H) y los complementarios (HT/CP) se llevaron a cabo sobre la misma carga de catalizador 11 descrita en la Tabla 1 del Capítulo anterior. Los resultados se transcriben en la Tabla 1.

Tabla 1

Titulaciones de ciclopropano e hidrógeno sobre catalizador 11

| CPT/H | P/CPT | HT/CP | P/HT | HC | NAH | H/Pt | $\frac{CT/CP}{P/HT}$ |
|-------|-------|-------|------|------|------|------|----------------------|
| 16.13 | 12.18 | 8.80 | 2.57 | 6.23 | 2.42 | 1.24 | 3.42 |
| | | 8.88 | 2.46 | 6.43 | | 1.28 | 3.60 |

Al término de las experiencias cuyos resultados constituyen la Tabla 1

del Capítulo IV, es decir, luego del último HT/E, el reactor se calentó hasta 673 K en flujo de hidrógeno y se mantuvo en esa condición durante 12 horas. Se enfrió luego a temperatura ambiente y se barrió con gas portador durante 10 minutos antes de enviar el primer pulso de ciclopropano. Los 16,13 μmol de ciclopropano gastados produjeron 12,18 μmol de propano como único producto, aparte del ciclopropano residual. No se detectó propileno. El hidrocarburo adsorbido sobre la superficie se tituló, a continuación, con pulsos de hidrógeno y se repitió el ciclo para verificar resultados.

La igualdad de resultados en las titulaciones con etileno y ciclopropano indica que los átomos de hidrógeno activos para la hidrogenación de etileno son activos para la hidrogenación de ciclopropano. El mayor valor de la relación $(\text{HT/CP})/(\text{P/HT})$ con respecto a la $(\text{HT/E})/(\text{E/HT})$ del etileno tiene su origen en el efecto estérico del tercer átomo de carbono.

V.2. Hidrogenación del benceno

V.2.1. Antecedentes

V.2.1.1. Cinética de la reacción

La hidrogenación de benceno ha sido ampliamente estudiada sobre catalizadores de metales soportados. Sin embargo, hasta la fecha no se han logrado conclusiones definitivas acerca de su comportamiento cinético ni del mecanismo por el cual procede.

Se ha encontrado que los ordenes de reacción con respecto al hidrógeno

y al benceno, varían significativamente con la temperatura. Por ejemplo, sobre catalizadores de níquel soportado (118), el orden en H_2 es de 0,5 a 298 K y de 2-3 a 473 K. Para benceno, va desde 0 a 298 K hasta 0,3-0,5 a 473 K. Sobre estos catalizadores la energía de activación aparente entre 298 y 393 K varía de 11,7 a 12,5 Kcal/mol dependiendo de la presión de hidrógeno (118). Para la deuteración del benceno (119) a 358 K sobre catalizadores de Pt/Al_2O_3 se han hallado órdenes de reacción de 0-1 a presiones en benceno menores que 20 Torr y nulo para presiones en el hidrocarburo mayores que 150 Torr. El orden en deuterio es siempre 0,5. La energía de activación aparente sobre Pt/Al_2O_3 (96, 101) es de $9,7 \pm 0,5$ Kcal/mol en un rango de 40 K.

Sobre catalizadores de níquel, platino y paladio, el ciclohexano es el único producto de la reacción. Sobre Ru, Tc y Re se obtienen productos de hidrogenólisis entre 393 y 403 K (120).

V.2.1.2.1. Quimisorción del benceno sobre la superficie metálica.

La adsorción del benceno ha sido estudiada por métodos gravimétricos, espectroscópicos y magnéticos. Generalmente se acepta que se adsorbe sobre el metal asociativamente, mediante una interacción σ o π . Sin embargo, se han informado casos de autohidrogenación (a temperaturas superiores a los 523 K (121)), la cual implica la ruptura de por lo menos un enlace carbono-hidrógeno.

Existen observaciones espectroscópicas de benceno adsorbido sobre sílice (122), las cuales fueron interpretadas en términos de una interacción entre el sistema π -aromático del anillo y los grupos hidroxilo del soporte. Sin embargo, las bandas características en el IR de benceno quimisorbido sobre superficies metálicas obtenidas hasta el momento han resultado poco definidas y, a veces, contradictorias.

Erkelens et al. (123), en un estudio de espectroscopía infrarroja con

catalizadores de Ni, Cu, Fe, Pd y Pt soportados sobre sílice obtuvieron los siguientes resultados: para el benceno quimisorbido sobre Ni y Cu, observaron una banda ancha y débil en la región de 2700 a 3100 cm^{-1} que atribuyeron a vibraciones "stretching" C-H de hidrocarburo saturado. Además, comparando con los espectros de complejos organometálicos, tales como $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{M}$ (donde M es Cr, Mo, W, V), que se caracterizan por presentar una banda por encima de 3000 cm^{-1} , ausente en el benceno adsorbido, concluyeron que el benceno adsorbido sobre estos dos metales pierde su carácter aromático. No detectaron ninguna banda para el benceno adsorbido sobre Fe y Pd. Sobre platino, ya sea limpio o precubierto con hidrógeno, la quimisorción del benceno daba lugar a bandas en el IR correspondientes a CH_2 , las cuales aumentaban en intensidad con el tiempo.

En cambio, Sheppard (124) describe el espectro de benceno quimisorbido sobre Pt/sílice, mostrando una banda ancha y débil alrededor de 3040 cm^{-1} que atribuye al enlace C-H aromático. Sin embargo, no considera suficiente esta evidencia para diferenciar entre especies σ o π adsorbidas.

Se han estudiado los cambios que produce la coadsorción de benceno en las bandas de vibración de alargamiento del CO previamente adsorbido sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (101, 125). Esta técnica permite apreciar el tipo de enlaces que se forman entre el coadsorbato y el adsorbente. Palazov (125) encontró una disminución en la frecuencia de la banda del CO adsorbido, al coadsorber benceno. Dado que el CO y el benceno no pueden adsorberse sobre el mismo átomo de platino, Palazov afirma que el corrimiento observado en la frecuencia del CO cuando el benceno es coadsorbido es causado por una interacción inducida a través del metal y que debía atribuirse a un aumento en la densidad de electrones-d en los átomos superficiales de metal cuando se adsorbía el

benceno y posterior ocupación de los orbitales antienlazantes del CO. Observó además que tal efecto desaparecía luego de adicionar hidrógeno (100 Torr), concluyendo que en presencia de hidrógeno se formaban especies σ -adsorbidas, parcialmente hidrogenadas. Basset et al. (101) encontraron el mismo efecto. La adsorción de benceno produjo un corrimiento en la banda del CO desde 2065 a 2025 cm^{-1} . Luego de un tratamiento con hidrógeno, la banda del CO recuperó su frecuencia original. Los autores concluyeron que el benceno se adsorbía sobre el platino mediante un mecanismo que implica una transferencia global de electrones al metal.

V.2.1.2.3. Adsorción del benceno sobre catalizadores precubiertos con hidrógeno

El estudio de las propiedades magnéticas de catalizadores de Ni/sílice, muestra que el benceno adsorbido sobre superficie metálica limpia, interacciona más fuertemente con el metal, en comparación con el adsorbido sobre la superficie previamente cubierta con hidrógeno. (126)

Van Meerten et al. (127), siguieron los cambios que produce en la magnetización del níquel la adsorción de benceno sobre superficie limpia y precubierta con hidrógeno. Observaron que el benceno producía cambios significativos al adsorberse sobre el metal. Luego, al poner en contacto hidrógeno con el benceno quimisorbido previamente sobre Ni/SiO₂ limpio, se adsorbía pero sin reaccionar. Luego de más adiciones de hidrógeno y pasadas 16 horas, la reacción comenzaba a hacerse perceptible. Selwood (128) afirma que el factor determinante para que se inicie la reacción es la saturación con hidrógeno de la superficie metálica no ocupada con benceno.

Van Meerten (127) no notó alteraciones en la magnetización al admitir benceno sobre el catalizador precubierto con hidrógeno. De estas experiencias

concluyó que el benceno se adsorbía sobre sitios capaces de adsorber hidrógeno fuertemente, y que el hidrógeno que era activo para la hidrogenación era aquel que se adsorbía sobre sitios débilmente enlazantes.

Adicionalmente, las experiencias de Palazov (125) y Basset (101), mostraron las diferencias en la adsorción de benceno sobre superficie limpia y precubierta con hidrógeno. Así, encontraron que el benceno se adsorbía sobre el catalizador ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) precubierto con hidrógeno a pesar de no producir en el infrarrojo las bandas características del ciclohexano y del benceno. Sólo posteriores adiciones de hidrógeno permitieron detectar ciclohexano. Palazov (125) encontró, por el contrario, que la quimisorción del benceno sobre el catalizador limpio, producía en el IR la aparición de una banda débil a 1390 cm^{-1} , la cual concordaba con las obtenidas con complejos organometálicos.

V.2.1.3. Sitios de metal participantes en la hidrogenación del benceno.

El concepto de sitio activo fue introducido por Taylor (129), refiriéndose a aquellos lugares específicos sobre la superficie del catalizador donde ocurre la reacción. También se utiliza frecuentemente la expresión "centro activo" refiriéndose a sitios activos complejos.

En 1929 Balandin formuló la teoría multiplética de la catálisis, la cual postula que el centro activo de un catalizador es un determinado número de sitios de adsorción dispuestos en correspondencia geométrica con la estructura de la molécula que reacciona.

De acuerdo con esto, para la deshidrogenación del ciclohexano, o para la hidrogenación del benceno, se requeriría un hexaplete; esto es, un conjunto de seis átomos geoméricamente dispuestos, tal como se observa en la Figura 2. Sin embargo, trabajos posteriores mostraron las insuficiencias de este esquema, sugiriendo que el mecanismo de la catálisis es más complejo y diverso que esta

simple idea de correspondencia.

Martin y Dalmon (130), estudiando la hidrogenación del benceno sobre catalizadores de níquel, propusieron un centro activo que involucra 3 ± 2 átomos adyacentes de metal.

Otros estudios (131, 132), realizados sobre catalizadores de platino soportado, a pesar de no dar un número exacto, sugieren que el número de átomos de platino por centro activo es bastante bajo. Un trabajo muy reciente de Krishnasamy y Balasubramanian (133) concluye que el centro activo para la deshidrogenación de ciclohexano es un ensemble monoatómico.

V.2.1.4. Carácter no demandante de la hidrogenación de benceno.

Varios estudios dieron resultados que señalaban independencia de la actividad específica del tamaño de los cristales de metal en el catalizador (134, 135). En 1965, Dorling y Moss (136) estudiaron la reacción en catalizadores de platino soportado sobre sílice. Encontraron que la actividad por unidad de área metálica para catalizadores con cantidades variables de platino altamente dispersado, se mantenía constante a pesar de que el tamaño de los cristales variaba considerablemente en un rango inferior a los 50 Å.

Basset y colaboradores, en su estudio ya citado (101), obtuvieron una frecuencia de "turnover" de $800\pm 50 \text{ hr}^{-1}$. Esta actividad por sitio de platino no dependió del complejo utilizado en la impregnación, ni de la dispersión del metal (12-67 %), ni del área específica de la alumina, ni del contenido de cloruro en el catalizador.

Morales y colaboradores (137) encontraron que para catalizadores de Pt/alúmina con diferentes dispersiones de platino (entre 5 a 80%), la reacción de adición del deuterio al benceno era "insensible a la estructura", mientras que la reacción de intercambio dependía del tamaño de los cristales y del

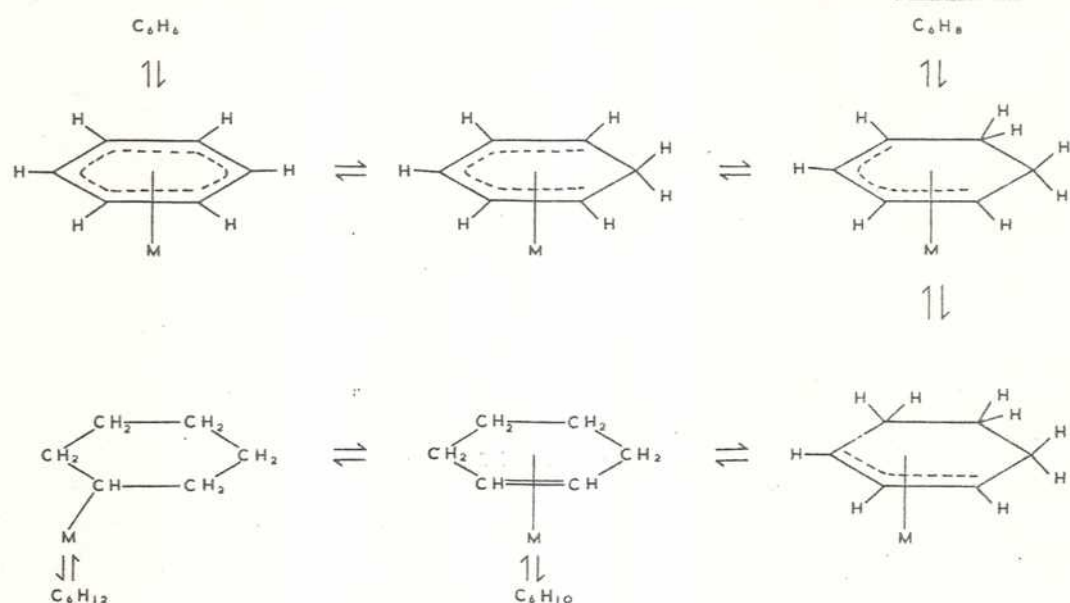


Figura 3. Mecanismo de hidrogenación del benceno de J. Rooney.
(Tomado de referencia (141))

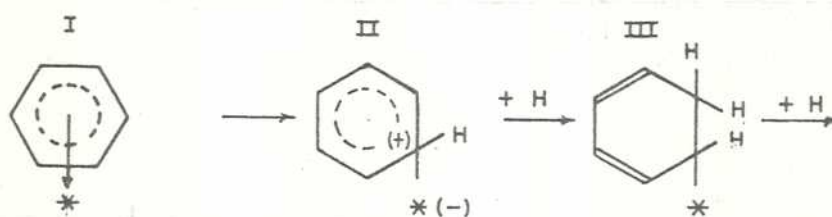


Figura 4. Mecanismo de J. Volter. Tomado de referencia (142)

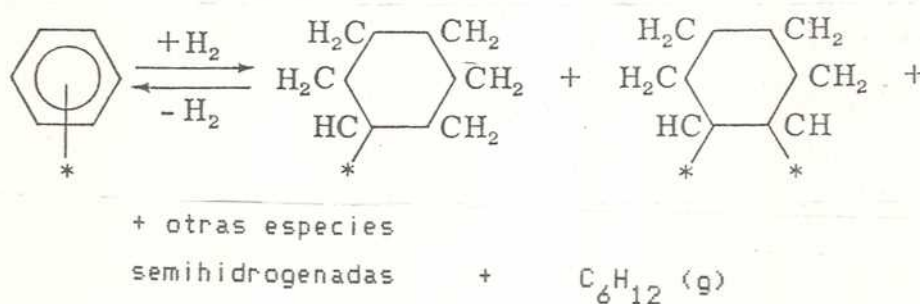


Figura 5. Mecanismo de A. Palazov. Tomado de referencia (125)

contenido de cloro.

Sin embargo, estudios realizados por Aben y coinvestigadores (138) sobre catalizadores de platino altamente dispersado (partículas metálicas con tamaños menores de 1 nm), mostraron cierta heterogeneidad en los sitios metálicos, apuntando a la conclusión de que sólo los sitios de platino capaces de adsorber hidrógeno debilmente, eran activos, en coincidencia con van Maarten (127)

Martin y Dalmon (130), estudiando la reacción sobre níquel soportado y no soportado, encontraron que a medida que aumentaba el tamaño de la partícula de 2,5 a 6 nm, la actividad del catalizador aumentaba.

Resultados similares informaron Coenen y coinvestigadores (139), quienes observaron disminución en la actividad en catalizadores con partículas menores que 1,2 nm.

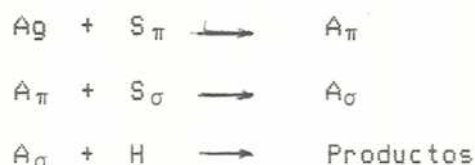
V.2.1.5 Mecanismos propuestos

Se han propuesto varios mecanismos para la hidrogenación del benceno, sobre metales soportados; sin embargo, las bases sobre las cuales fueron formulados, difieren marcadamente entre sí. Hay varios autores que afirman que la adición de una molécula de hidrógeno, en vez de un átomo, es el paso determinante de la reacción. Otros suponen adiciones sucesivas de átomos de hidrógeno adsorbidos.

Lamentablemente, pocos de estos mecanismos son aplicables a condiciones diferentes a las utilizadas por quienes los proponen (140).

Uno de los mecanismos mas conocidos es el propuesto por Rooney (141), el cual se esquematiza en la Figura 3. Este mecanismo, aunque no especifica la naturaleza del sitio metálico, propone una interacción del benceno y los compuestos intermediarios con el metal.

Volter y colaboradores (142), quienes siguieron la hidrogenación del benceno, tolueno, p-xileno y mesitileno sobre níquel soportado, también supusieron un complejo inicial π entre el anillo aromático y el metal. Ellos encontraron una disminución en la actividad a medida que aumentaban los grupos metilo en el anillo, lo que podría estar relacionado con la capacidad de formar complejos π estables. En trabajos posteriores (143), sobre Co y Ru, encontraron que, si bien la actividad disminuía con el aumento de grupos metilo, la fuerza de adsorción decrecía en sentido contrario. En el mecanismo que plantean, el hidrógeno no es capaz de atacar el anillo, pero sí de provocar una forma perturbada, bastante reactiva. Es decir:



Donde Ag, A_{π} y A_{σ} son benceno gaseoso, π y σ adsorbido, respectivamente; S_{π} y S_{σ} son sitios de adsorción π y σ enlazantes. Luego de formarse A_{σ} , seguiría el ataque del hidrógeno al átomo de carbono adyacente al enlace metal-carbono. El siguiente paso ocurriría rápidamente. La secuencia puede visualizarse en la Figura 4. Este mecanismo concuerda con el papel usual que se le atribuye a los intermediarios π y σ , en el cual el complejo π se concibe como un intermediario de baja energía, que precede la formación del complejo σ , de energía mayor (144).

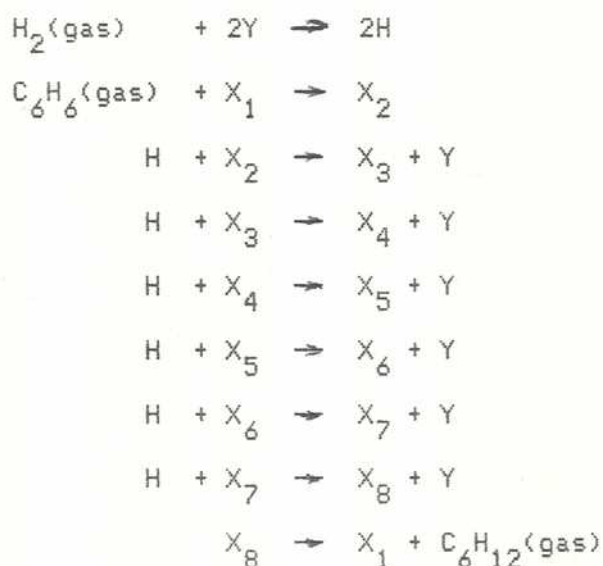
Otro de los mecanismos propuestos es el de Palazov (125). De sus observaciones concluye que la conversión de benceno a ciclohexano sobre Pt/alúmina, no ocurre cuantitativamente con la primera adición de hidrógeno.

Por el contrario, supone que durante el proceso se forman especies semihidrogenadas que pueden ser reconvertidas a benceno. Sólo con un segundo tratamiento con hidrógeno, logra la mayor parte de la hidrogenación. Plantea, entonces, el mecanismo esquematizado en la Figura 5, el cual implica especies multienlazadas.

Van Meerten y Coenen (140) luego de estudios cinéticos, proponen un mecanismo basado en las siguientes suposiciones:

- El benceno y el hidrógeno no compiten por los mismos sitios en la hidrogenación del benceno.
- En presencia de hidrógeno, la adsorción de ciclohexano es muy pequeña.
- El hidrógeno activo se adsorbe disociativamente.
- El benceno activo se adsorbe asociativamente.
- Hidrógeno y benceno adsorbidos se encuentran en equilibrio con la fase gaseosa.

Mecanismo

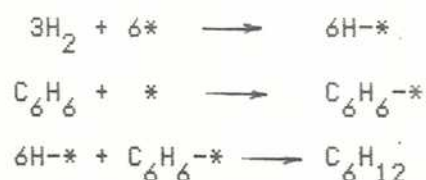


Notación: Y, sitio de adsorción de hidrógeno; X₁, sitio de adsorción de benceno y

demás especies hidrogenadas; X_{2+N} , especies C_6H_{6+N} adsorbidas.

Este mecanismo es análogo al propuesto por Rooney. Sin embargo, a diferencia de éste, no plantea la posibilidad de que las olefinas intermedias, ciclohexadieno y ciclohexeno, se desorban durante la reacción. Puede considerarse como una secuencia de adiciones de átomos de hidrógeno con constantes de velocidad iguales.

Muy diferente es el mecanismo propuesto por Badilla y colaboradores (145), quienes afirman que la adsorción del benceno y el hidrógeno es competitiva. Este mecanismo, del tipo Langmuir-Hinshelwood, supone una molécula de benceno quimisorbida sobre un sitio activo, que reacciona simultáneamente con tres moléculas de hidrógeno disociativamente quimisorbidas sobre seis sitios activos. Este sería el paso determinante. Este modelo requeriría un orden negativo para el benceno, que no se observa.



Otros autores aunque no llegan a formular mecanismos completos, deducen algunos pasos del mismo. Tal es el caso de Morales (137) quien establece que el paso limitante de la reacción de deuteración del benceno es la adición del primer átomo de deuterio. Nakano (146), en cambio, afirma que el paso determinante es la adición del último hidrógeno al benceno parcialmente hidrogenado. Van Meerten et al. (147), encontraron un gran efecto isotópico en la reacción de intercambio, mientras que en la adición, tal efecto fue nulo. Como se comprenderá, esta verificación desvirtúa la casi totalidad de los

modelos formulados.

V.2.2.Experimental.

Las técnicas y reactivos empleados están descritos en el Capítulo II.

V.2.2.1.Catalizadores.

Se prepararon dos catalizadores: A (0,52 % Pt) y B (1.37 % Pt) por impregnación de alúmina eta con ácido cloroplatínico. Antes de llevar a cabo las reacciones, los catalizadores fueron objeto de alguno de los siguientes pretratamientos:

Pretratamiento 1. El reactor con el catalizador se mantenía a 120°C en corriente de aire durante 15 minutos. Luego se llevaba a 400°C, en el mismo gas y a 10 K/min. Se mantenía a esta temperatura durante 15 minutos, se barría con nitrógeno y se reducía en hidrógeno durante 1 hora (1-a) o por 12-13 horas (1-b). Por último el hidrógeno se cambiaba por gas portador (helio o argón) para bajarlo a la temperatura de reacción.

Pretratamiento 2. Igual al procedimiento 1, excepto que se enfriaba en hidrógeno antes de cambiar a gas portador a la temperatura de reacción. (2-a): 1 hora de reducción y (2-b): 12-13 horas de reducción.

Pretratamiento 3. Ciclo térmico idéntico a los anteriores, pero en este caso se utilizaba solamente hidrógeno en la atmósfera gaseosa. (3-a) y (3-b).

V.2.2.2.Condiciones de la reacción.

La reacción de hidrogenación de benceno se probó a varias temperaturas (295, 323, 373, 423 y 473 K). A bajas temperaturas, los productos no fueron detectados, como consecuencia de la adsorción física de los mismos, ya reportada por Van Meerten y colaboradores (148). A 473 K, los problemas de

desorción del benceno y del ciclohexano desaparecen. No obstante, en la experiencia II-3, sobre superficie saturada en benceno, a temperatura ambiente (Tabla 4), la reacción se pudo seguir con relativa facilidad.

Las experiencias realizadas pueden dividirse en tres series, dadas las condiciones en las que se llevaron a cabo.

Serie I: Se enviaron pulsos de ~~5~~ cc conteniendo mezcla de hidrógeno y benceno al reactor en flujo de helio, a 473 K (7 μ mol de benceno y ^{aprox.} 200 μ mol de hidrógeno por pulso).

Serie II: Los reactivos fueron inyectados por separado, en pulsos sucesivos, en flujo de argón, a 473 K (2,76 μ mol de benceno por pulso, 8,23 de hidrógeno por pulso).

Serie III: A 373 K se enviaron pulsos de benceno (2,76 μ mol por pulso) al reactor, por el cual pasaba un flujo constante de hidrógeno (40 ml/min).

V.2.2.3. Experiencias de la serie I.

La mezcla se obtuvo haciendo pasar hidrógeno por el saturador, como ya se describió. La relación hidrógeno:benceno fue de 30:1 lo que garantizaba un exceso de hidrógeno durante la reacción, que se realizó a 473 K. El primer pulso no generó ciclohexano. Este se obtuvo a partir del segundo pulso. La conversión se mantuvo constante en los pulsos siguientes. En la Tabla 2 se muestran los resultados de estas experiencias realizadas sobre ambos catalizadores.

Nota: En las experiencias anteriores los productos fueron retenidos en la trampa fría por 10 minutos. Como experiencia complementaria, se repitió una de ellas dejando la trampa fría colocada durante 1 hora después de cada inyección, para verificar si la desorción era total. Los resultados fueron idénticos en

ambos casos.

Tabla 2

Ciclohexano generado por la inyección de pulsos de mezcla de hidrógeno y benceno a catalizadores con diferente contenido de Pt (473 K). Experiencia I.

| | | |
|------------------------------------|-------|-------|
| Masa de catalizador | 271,1 | 248,4 |
| Pt superficial (μmol) | 6,0 | 12,4 |
| Pretratamiento | 1-a | 1-a |

| Pulso | $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{Pt(s)}$ | $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{g cat.}$ | $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{Pt(s)}$ | $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{g cat.}$ |
|-------|--|---|--|---|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0,10 | 2,4 | 0,05 | 2,5 |
| 3 | 0,09 | 2,1 | 0,04 | 1,9 |
| 4 | 0,10 | 2,4 | 0,04 | 2,0 |
| 5 | 0,10 | 2,3 | 0,05 | 2,5 |
| 6 | 0,08 | 1,9 | 0,04 | 1,9 |

V.2.2.4.Experiencias de la serie II.

Se realizaron sobre:

- Catalizadores con superficie limpia (experiencia II-1).
- Catalizadores con superficie precubierta con hidrógeno (experiencia II-2).
- Catalizadores con superficie saturada en benceno (experiencia II-3).

V.2.2.5.Sobre catalizadores con superficie limpia.

El catalizador A se activó mediante el pretratamiento 3-a. Se dejó

confinado durante una noche a temperatura ambiente y luego, en flujo de helio, se calentó hasta 673 K, manteniéndolo a esa temperatura por 1/2 hora. Este procedimiento garantiza que la superficie queda limpia de hidrógeno.

A temperatura ambiente se enviaron pulsos de helio saturado en benceno. Ya que a esta temperatura los productos no se desorbían, el reactor se calentó rápidamente hasta 473 K para desorberlos y analizarlos. El análisis mostró solo benceno, indicando que no ocurren reacciones de autohidrogenación, en cantidades mensurables. Se restituyó el benceno (dos pulsos) a temperatura ambiente y se enviaron dos pulsos de hidrógeno. Al elevar la temperatura a 473 K se desorbió únicamente el benceno inyectado. No se detectó ciclohexano. Esta experiencia se realizó también a 473 K obteniéndose los mismos resultados.

V.2.2.6. Sobre catalizadores precubiertos con hidrógeno

Tabla 3

Ciclohexano generado por la inyección de pulsos sucesivos, por separado, de benceno e hidrógeno sobre catalizadores precubiertos de hidrógeno. Experiencia II-2.

| | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pt(sup) | 6,35 | 6,35 | 6,35 | 13,23 | 13,23 |
| Pretratamiento | 1-a | 1-b | 2-b | 2-a | 2-b |
| Masa catalizador(mg) | 271,1 | 271,1 | 271,1 | 255,6 | 255,6 |
| C_6H_6 consumido | 2,47 | 2,08 | 1,79 | 1,78 | 1,82 |
| C_6H_{12} producido | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H_2 consumido | 4,27 | 2,19 | 1,29 | 3,12 | - |
| C_6H_{12} producido | 0,26 | 0,17 | 0,26 | 0,29 | 0,14 |

Después del respectivo pretratamiento con hidrógeno, se enviaron al reactor (temperatura del reactor: 473 K) varios pulsos de helio saturado en benceno ($2,76 \mu\text{mol C}_6\text{H}_6/\text{pulso}$). Cada pulso fue analizado a la salida del reactor, observándose ausencia de ciclohexano. Los pulsos se repitieron hasta detectar adsorción nula de benceno. Luego, se inyectaron pulsos de hidrógeno ($8,26 \mu\text{mol}/\text{pulso}$). Los cromatogramas mostraron sólo picos de ciclohexano. Los resultados pueden observarse en la Tabla 3, para experiencias realizadas sobre catalizadores con diferente contenido de platino y sometidos a diferentes pretratamientos.

V.2.2.7. Sobre catalizador saturado en benceno.

Tabla 4

Ciclohexano generado por la inyección de pulsos de hidrógeno sobre el catalizador saturado en benceno (295 K). Experiencia II-3.

| $\mu\text{mol Pt}$ | Pulso | Ciclohexano producido μmol |
|--------------------|-------|--|
| 6,23 | 1 | 0 |
| | 2 | 0,13 |
| | 3 | 0,08 |
| | 4 | 0,10 |

El catalizador fue sometido al pretratamiento 3-a y posteriormente limpiado de hidrógeno por el procedimiento descrito en la sección 3.4.3.1. Con el fin de evitar la readsorción del ciclohexano el catalizador se saturó, a temperatura ambiente, con pulsos de benceno (25 pulsos; $2,76 \mu\text{mol}/\text{pulso}$). Luego

se enviaron pulsos de hidrógeno (8,26 $\mu\text{mol/pulso}$). Con el primer pulso no se recogió más que hidrógeno y benceno. Los pulsos siguientes produjeron ciclohexano. Los valores obtenidos se pueden observar en la Tabla 4.

V.2.2.8. Título del hidrógeno no activo en la hidrogenación del benceno.

Tabla 5

Título de hidrógeno no activo en la hidrogenación de benceno. Experiencia II-4.

| | A | B |
|---|-------|-------|
| Masa del catalizador | 271,1 | 271,1 |
| Pt total (μmol) | 7,2 | 7,2 |
| Benceno retenido (μmol)* | 11,04 | - |
| Etano producido (μmol) | 8,38 | 9,83 |
| H titulado (μmol) | 16,76 | 19,66 |
| H titulado/Pt total | 2,33 | 2,73 |
| Benceno convertido (μmol)# | 0,11 | - |

A: carga de catalizador saturada en hidrógeno y luego de 4 pulsos con 2,76 μmol cada uno.

B: carga de catalizador en la cual se determinó el NSA

*: μmoles de benceno retenidos en el catalizador a temperatura ambiente

#: después de tratar con pulsos de hidrógeno gaseoso.

Luego del pretratamiento 3-b, que garantiza un máximo de hidrógeno adsorbido sobre el catalizador, se llevó el reactor a temperatura ambiente.

Luego se adsorbieron 4 pulsos de benceno ($2,76 \mu\text{mol/pulso}$) sin obtener ciclohexano. Seguidamente, para medir el hidrógeno excedente adsorbido que no reacciona con benceno, se hicieron pulsos de etileno. El etano producido ($8,38 \mu\text{mol}$) indicó que $16,76 \mu\text{moles}$ de hidrógeno adsorbido no participaron en la hidrogenación de benceno. Este valor permitió calcular un NAH que resultó cercano al que se obtuvo al titular el hidrógeno total activo para la hidrogenación de etileno sobre el mismo catalizador.

Posteriormente se hicieron pulsos de hidrógeno, hidrogenando el etileno y benceno adsorbidos. El etano se obtuvo a temperatura ambiente; el ciclohexano fue detectado luego de elevar rápidamente la temperatura a 473 K , en cantidad comparable a la obtenida en la experiencia 2 de la serie II. (Tabla 5).

V.2.2.9. Experiencias de la serie III.

Las reacciones se llevaron a cabo a 373 K en flujo de hidrógeno (40 ml/min) mediante pulsos de helio saturado en benceno ($2,76 \mu\text{mol C}_6\text{H}_6/\text{pulso}$). Se utilizó el catalizador A el cual fue diluido con alúmina o con Vycor y posteriormente reducido en hidrógeno mediante el pretratamiento 1 durante 10 minutos y durante 5 horas. En los 7 pulsos realizados, la producción de ciclohexano se mantuvo constante, e independiente del benceno inyectado (ver Tabla 6).

Tabla 6

Independencia de la cantidad de ciclohexano generado del tamaño del pulso de benceno (Experiencia III).

| | | |
|--|------|------|
| Benceno por pulso (μmol) | 2,76 | 1,46 |
| Ciclohexano generado (μmol) | 1,00 | 1,03 |

V.2.3. Análisis de resultados

Los resultados de las experiencias de la serie I, en las que los reactantes son enviados juntos al reactor (Tabla 2), muestran, independientemente del catalizador, el siguiente comportamiento:

- El primer pulso benceno-hidrógeno no produce ciclohexano.
- En los pulsos siguientes, la conversión a ciclohexano se mantiene constante.

La ausencia de ciclohexano en el primer pulso es un hecho importante, ya que inicialmente el catalizador se encuentra saturado de hidrógeno activo para la hidrogenación de etileno y, además, el pulso contiene hidrógeno suficiente como para hidrogenar el benceno inyectado.

Este resultado indicaría que el hidrógeno previamente adsorbido no es capaz de convertir el benceno en ciclohexano. Por otra parte, el hidrógeno que acompaña al benceno en el pulso, debido a un efecto de separación

cromatográfica, causado por el catalizador, se adelantaría con respecto al benceno, de modo que el benceno y el hidrógeno de un mismo pulso, o no están en contacto en el reactor, o lo están por tan breve tiempo, que, dada la baja velocidad de reacción (149), ésta no llega a hacerse perceptible.

El benceno del primer pulso se adsorbe sobre el catalizador precubierto con hidrógeno y permanece allí hasta que la hidrogenación se completa con el hidrógeno gaseoso que proporciona el pulso siguiente. Una vez convertido a ciclohexano, se desorbe y el sitio es ocupado por el excedente de hidrógeno y posteriormente, por el benceno que le sigue. Este proceso se repite en los pulsos siguientes, observándose constancia en la conversión. La cantidad de ciclohexano producido parece relacionarse más con la masa total de catalizador que con el platino superficial presente en el catalizador, pero estos resultados no se consideran evidencia suficiente para fundar esa conclusión.

De las experiencias de la serie II, en las que los reactivos son enviados al reactor por separado y en pulsos sucesivos, puede observarse lo siguiente:

V.2.3.1. Sobre catalizadores con superficie limpia

Como ya se describiera, la experiencia realizada a 295 y 473 K sobre catalizadores con superficie limpia, consistió en enviar varios pulsos de benceno al catalizador y posteriormente, varios pulsos de hidrógeno. La ausencia de ciclohexano muestra que el benceno adsorbido sobre la superficie limpia es incapaz de hidrogenar totalmente al benceno.

V.2.3.2. Sobre catalizadores precubiertos con hidrógeno

La Tabla 3 resume los resultados de las experiencias realizadas sobre catalizadores precubiertos con hidrógeno, sometidos a diferentes tratamientos y con diferentes contenidos de platino. Puede observarse en todos los casos, el

mismo comportamiento:

- a- Al enviar pulsos de benceno sobre el catalizador precubierto de hidrógeno activo, no se obtiene ciclohexano.
- b- Las cantidades de benceno adsorbido y de ciclohexano producido por el catalizador son independientes del Pt superficial presente.
- c- Los pulsos de hidrógeno generan ciclohexano, lo que muestra que el benceno adsorbido sobre superficie precubierta con hidrógeno, está activado.
- d- Solo una pequeña parte del benceno adsorbido es convertido a ciclohexano.

Otra evidencia en favor de la incapacidad del hidrógeno adsorbido sobre el soporte para la hidrogenación total del benceno es la experiencia 4 de la serie II. En ella se enviaron varios pulsos de benceno al catalizador saturado en hidrogeno. Como ya se ha observado en las experiencias de la serie I y II ya discutidas, la hidrogenación del benceno se inicia con el hidrógeno adsorbido sobre el catalizador y prosigue únicamente con hidrógeno proveniente de la fase gaseosa. En esta experiencia, se titula con etileno el hidrógeno que permanece adsorbido sobre el catalizador y que no participa en la hidrogenación de benceno. En la Tabla 5 se observa un valor de 16,76 μ moles de hidrógeno titulado que no reaccionan con benceno, que puede compararse con 19,66 μ moles de hidrógeno, valor que corresponde al total de hidrógeno adsorbido sobre una masa idéntica de catalizador, sometido a pretratamiento similar. La diferencia entre estos dos valores muestra que la mayor parte del hidrógeno adsorbido presente, aunque es activo en la hidrogenación de etileno no participa en la hidrogenación de benceno y que el número de sitios ocupados por el benceno adsorbido activamente es reducido.

0.2.3.3. Sobre catalizador saturado en benceno

La experiencia 3 de la serie II consistió en enviar pulsos de hidrógeno al catalizador saturado en benceno, libre de hidrógeno adsorbido y a temperatura ambiente. La experiencia es factible a esta temperatura, dado que los problemas de desorción del ciclohexano generado son eliminados. El C_6H_{12} , una vez producido, abandona la superficie. Como los sitios del soporte capaces de adsorber ciclohexano están ocupados con benceno, aquel no puede readsorberse y sale del sistema de reacción (131).

En la Tabla 4 puede observarse que el primer pulso no generó ciclohexano, lo que confirma que el benceno adsorbido sobre superficie limpia, no reacciona con hidrógeno gaseoso. La obtención de ciclohexano a partir del segundo pulso no es sorprendente. El primer pulso introduce hidrógeno adsorbido en el sistema de reacción. Esto, combinado con la constante desorción y readсорción del benceno adsorbido sobre el catalizador, permite que el benceno se adsorba sobre el metal activado por la presencia de hidrógeno adsorbido, y reaccione posteriormente con el hidrógeno que llega de la fase gaseosa.

Las diferencias de estos resultados con los de Charcosset (131) quien en experiencias similares sobre Pt-alumina obtiene conversión desde el primer pulso, radican en que éste usa hidrógeno como gas portador en el sistema de reacción.

Las experiencias de la serie III, cuyos resultados se resumen en la Tabla 7, muestran que un aumento en el tiempo de reducción del catalizador en H_2 a 673 K, no afecta la conversión en ciclohexano.

Cuando la superficie del catalizador se encuentra libre de hidrógeno adsorbido, el benceno se adsorbe paralelo a la superficie metálica, mediante una interacción π con un sitio metálico (149, 150). El benceno así adsorbido es

inactivo tanto frente al hidrógeno gaseoso como al adsorbido en sitios cercanos. Volter (142) y Van Meerten y col (127) también observan tal inactividad.

Tabla 7

Efecto del tiempo de reducción en H₂ del catalizador sobre la conversión a ciclohexano generado por pulsos de benceno en flujo de hidrógeno. (Experiencia III)

| | | |
|---|-------|-------|
| Masa total catalizador (mg) | 101,2 | 101,2 |
| Masa Pt/Alumina (0,52%) (mg) | 0,54 | 0,54 |
| Diluyente utilizado | Vycor | Vycor |
| Masa de diluyente (mg) | 95,80 | 95,80 |
| Tiempo de reducción en H ₂ (h) | 0,16 | 5 |
| % conversión* | 44,3 | 44,0 |

(*): Valor promedio de ocho (8) pulsos.

De los resultados obtenidos y las evidencias recogidas por otros autores, descritas en los Antecedentes, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- La etapa determinante de la velocidad de reacción es la formación de un complejo σ entre el anillo bencénico y el metal, en presencia de hidrógeno irreversiblemente adsorbido.

Como ya se vio en la parte B del Capítulo I, el platino puede actuar como un agente electrofílico. En el estado de transición para la formación del complejo, el átomo de carbono participante varía su hibridación de

aproximadamente sp^2 a aproximadamente sp^3 , conjuntamente con la pérdida de la energía de resonancia del anillo (154,155). Según Volter y col. (142) el complejo σ es un compuesto estable y no un complejo activado.

La ausencia de efecto isotópico verificada por Van Meerten y col. (147) es una prueba confirmatoria de esta conclusión.

Termodinámicamente, a temperaturas inferiores a 550 K, la variación de energía libre para el paso de benceno a ciclohexadieno es positiva, mientras los dos pasos restantes, a ciclohexeno y ciclohexano, es negativa (157).

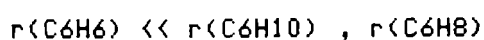
- La formación de complejo π como condición inicial debe excluirse.

Las razones que obligan a descartar la formación de un complejo π como paso necesario para la reacción son, primero, que la saturación de la superficie en hidrógeno no inhibe sino que inicia la reacción. Por el contrario, si se generan condiciones que posibiliten la formación de complejo π , la reacción se inhibe. En segundo lugar es menester tener presentes los resultados de Volter y col. (142), acerca de la disminución de la actividad con el aumento del número de grupos metilo en el anillo y el paralelo incremento de la energía de adsorción, favorecido por el efecto inductivo de estos grupos. Es claro que los impedimentos estéricos para la formación del complejo σ aumentan con el número de metilos. En consecuencia, no responden a la realidad los mecanismos de Rooney(141), Volter(142) y Palazov(125), quienes postulan la necesidad de este complejo π .

- La fijación de segundo y posteriores átomos de hidrógeno es rápida y requiere una presión parcial de hidrógeno gaseoso.

Esta conclusión se justifica con la diferencia en la velocidad de

hidrogenación del benceno, el ciclohexadieno y el ciclohexeno (139);



Es, además, rigurosamente compatible con los mecanismos de hidrogenación de olefinas analizados en la sección IV.2.3., donde se establece que para que la reacción ocurra, por lo menos uno de los reactivos debe estar presente en la fase gaseosa.

Esta condición es incompatible con los mecanismos de Van Meerten y Coenen (140), quienes suponen etapas de adición de hidrógeno con constantes de velocidad idénticas y de Nakano y col (146), quienes consideran que la etapa determinante del proceso es la fijación del último hidrógeno.

- La reacción ocupa solamente una parte de la superficie activa del catalizador.

A diferencia de lo que ocurre con el ciclopropano, el benceno reacciona solamente con una parte de los átomos de hidrógeno activo presentes en el catalizador. La independencia de la conversión al tiempo de reducción del catalizador sugiere que solamente un dado estado del metal participa en la reacción. Esta suposición no se contradice con el carácter no demandante de la hidrogenación de benceno, pues esa fracción puede mantenerse proporcional al metal expuesto. Más aún, podría explicar algunas discrepancias ya comentadas en la parte V.2.1.4. Charcosset (131) y Kubicka (120), trabajando por el método de pulsos, mencionan la necesidad de "preestabilizar" el catalizador con varios pulsos de benceno-hidrógeno antes de hacer medidas de actividad catalítica. Esta preactivación, cuya causa no es explicada por los autores, está probablemente relacionada con la generación de sitios aptos para la formación del complejo σ .

CONCLUSIONES

Los métodos convencionales para la determinación de átomos superficiales de metal en catalizadores de platino soportado sobre alúmina mediante quimisorción de hidrógeno o monóxido de carbono no representan una medida confiable de la reactividad del catalizador.

La naturaleza y el número de los sitios activos y el tipo de interacciones entre el hidrógeno, el hidrocarburo y el catalizador, durante la hidrogenación de un hidrocarburo no saturado, constituyen un conjunto amplio y complejo que dependerá de una serie de factores, como los que se describen en los Capítulos I y III.

El método propuesto de hidrogenación de etileno mediante el cual se mide de manera directa el producto de la reacción, etano, evalúa el número global de átomos de hidrógeno catalíticamente activos, irreversiblemente adsorbidos a temperatura ambiente (NAH). Se muestra que la cantidad de sitios capaces de generar hidrógeno activo (NAH) excede en varias veces el número de átomos de metal presentes y que este número crece con el tiempo de hidrogenación del catalizador a alta temperatura hasta alcanzar un valor asintótico.

Los sitios efectivamente activos para una reacción dada pueden comprender solamente una fracción del NAH y, además, formas de hidrógeno reversiblemente adsorbido no detectadas por el método. No obstante, su aplicación a cada caso, permite obtener información de importancia acerca de la

reacción.

La aplicación del método a la hidrogenólisis del ciclopropano a temperatura ambiente muestra que todos los átomos de hidrógeno activos para la hidrogenación de etileno lo son también para la generación de propano a partir de ciclopropano.

Aplicado a la hidrogenación de benceno permite formular las siguientes conclusiones mecanísticas:

-La etapa determinante de la velocidad de la reacción es la formación de un complejo σ entre el anillo bencénico y el metal, con pérdida de la aromaticidad y en presencia de hidrógeno irreversiblemente adsorbido.

-El benceno que se adsorbe mediante una interacción π es inactivo para la hidrogenación. En el mecanismo propuesto no existe la transición de complejo π a complejo σ .

-La fijación del segundo y posteriores átomos de hidrógeno es rápida y requiere la presencia de hidrógeno en la fase gaseosa.

-La reacción ocupa solamente una parte de la superficie activa del catalizador.

REFERENCIAS

- (1) Bondt, N., Deiman, J. R., van Troostwyk, P. y Lawenburg, A., Ann. Chim. Phys. **21** , 48 (1797); Ann. Phys. **2** , 208 (1799), citados en Ref. (2)
- (2) Knözinger, H. y Ratnasamy, P., Cat. Rev.-Sci. Eng. **17** 31 (1978)
- (3) Bailar Jr., J. C., Cat. Rev.-Sci. Eng. **10** 17 (1974)
- (4) Dides, M. y Sturzenegger, U., Tesis , Universidad de Chile, Santiago (1970)
- (5) Van Norstrand, R. A., Hettinger, W. P., Keith, C. D., Nature **177** , 713 (1956)
- (6) Newsome, J. W., Heiver, H. W., Russell, A. S., Stumpf, H. C., Technical Paper No. 10 , II revision, Aluminum Company of America. Pittsburg (1960). Revisada en 1972 por Wefers y Bell.
- (7) Domes, L. E., de Boer, J. H. y Lippens, B. C., Proceedings of the 4th. International Symposium on the Reactivity of Solids , Amsterdam, 1960
- (8) Rouquerol, J., Rouquerol, F. y Ganteaume, M., J. Catal. **36** , 99 (1975), **57** , 222 (1979)
- (9) Papée, D., Tertian, R. y Biais, R. Bull. Soc. Chem. Fr. 1301-10 (1958)
- (10) Warren, B. E. "X-Ray Diffraction" , Addison Wesley, Reading, Mass., 1969
- (11) Lippens, B. C., y Steggerda, J. J., en Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts , Academic Press, N. York, 1970.
- (12) Baker, B. R. y Pearson, R. M., J. Catal. **33** , 265 (1974)
- (13) Tertian, R. y Papée, D., J. Chim. Phys. **55** , 341 (1958)
- (14) Fripiat, J. J., Bosmans, H. y Rouxet, P. G., J. Phys. Chem. **71** , 1097 (1967)
- (15) Wilson, S. J., J. Solid State Chem. **30** , 247 (1979)
- (16) Lippens, B. C. y de Boer, J. H., Acta Crystallogr. **17** , 1312 (1964)
- (17) Sturzenegger, U., Dides, M., Droguett, S., Cortés, J., Flores, M. y Choren, E., Colloid & Polymer Sci. **257** , 1289 (1979)
- (18) Choren, E., Arteaga, A. y Hernandez, J. O., Segundas Jornadas Científico Técnicas, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia , Venezuela, 1979.

- (19) Phillips, C. S. G., Disc. Faraday Soc. 7 , 249 (1949)
- (20) James, A. T. y Martin, J. P., Biochem. J. 50 , 679 (1952)
- (21) Kokes, R. J., Tobin Jr., H. y Emmett, P. H., J. Am. Chem. Soc. 77 , 5860 (1955)
- (22) Satterfield, Ch. N., "Heterogeneous Catalysis in Practice" . McGraw-Hill, New York, 1980.
- (23) Pines, H. y Haag, W. O., J. Am. Chem. Soc. 82 , 2471 (1960)
- (24) Webb, A. N., Ind. Eng. Chem. 49 , 261 (1957)
- (25) Benesi, H. A., J. Phys. Chem. 61 , 970 (1957)
- (26) Hirschler, A. E., J. Catal. 2 , 428 (1963)
- (27) Benesi, H. A., J. Am. Chem. Soc. 78 , 5490 (1956)
- (28) Peri, J. B., J. Phys. Chem. 69 , 231 (1965)
- (29) Keith Hall, W., Leftin, H. P., Cheselske, F. J. y O'Reilly, D. E. J. Catal. 2 , 506 (1963)
- (30) Mapes, J. E. y Eischens, R. P., J. Phys. Chem. 58 , 1059 (1954)
- (31) Pearson, R. M., J. Catal. 46 , 279 (1977)
- (32) Ward, J. W. y Hansford, R. C., J. Catal. 13 , 64 (1969)
- (33) Hoang-Van, C, y Teichner, S. J., J. Catal. 16 , 69 (1970)
- (34) Flokhart, B. D., Leith, I. R. y Pink, R. C. J. Catal. 9 , 45 (1967); Trans. Faraday Soc. 66 , 469 (1970); Flokhart, B. D., Scott, J. A. N. y Pink, R. C., Trans. Faraday Soc. 62 , 730 (1966); Flokhart, B. D., Liew, K. Y. y Pink, R. C., J. Catal. 32 , 10 (1974) y 32 , 20 (1974)
- (35) Amenomiya, Y. y Cvetanovic, R. J., J. Phys. Chem. 67 , 144 (1963); 67 , 2046 (1963); 67 , 2705 (1963); 68 , 52 (1964)
- (36) Amenomiya, Y., J. Catal. 46 , 326 (1977)
- (37) Knözinger, H., Advances in Catalysis 25 , 184 (1976)
- (38) MacIver, D. S., Wilmot, W. H. y Bridges, J. M. J. Catal. 3 , 502 (1964)
- (39) Peri, J. B., J. Phys. Chem. 69 , 220 (1965)
- (40) Knözinger, H., J. Catal. 53 , 171 (1978); Pearson, R. M., J. Catal. 53 , 173 (1978)

- (41) Menon, P. G., De Pauw, R. P. y Froment, G. F., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **18** , 110 (1979)
- (42) Boreskov, G. K. y Karnaukhov, A. P., Zhur. Fiz. Khim. **26** , 1814 (1952)
- (43) Benson, J. E. y Boudart, M., J. Catal. **4** , 704 (1965)
- (44) Spenadel, L. y Boudart, M., J. Phys. Chem. **64** , 204 (1960)
- (45) Adler, S. F. y Keavney, J. J., J. Phys. Chem. **64** , 208 (1960)
- (46) Hughes, T. R., Houston, R. J. y Sieg, R. P., Ind. Eng. Chem., Process. Des. Develop. **1** , 96 (1962)
- (47) Mears, D. E. y Hansford, R. C., J. Catal. **9** , 125 (1967)
- (48) Wilson, G. R. y Hall, W. K., J. Catal. **17** , 190 (1970)
- (49) Gruber, H. L., J. Phys. Chem. **66** , 48 (1962)
- (50) Gruber, H. L., Anal. Chem. **34** , 1828 (1962)
- (51) Eischens, R. P., Advances in Catalysis Vol. X, Academic Press, New York, 1958.
- (52) Barteau, M. A., Ko, E. I. y Madix, R. J., Surface Science **102** , 99 (1981)
- (53) Alnot, M., Fusy, J. y Cassuto, A., Surface Science **72** , 467 (1978)
- (54) Gland, J. L. y Korchak, V. N., Surface Science **75** , 733 (1978)
- (55) Gland, J. L., Surface Science **93** , 487 (1980)
- (56) Norton, P. R., Goodale, J. W. y Selkrik, E. B. Surface Science **83** , 189 (1979)
- (57) Erley, W. y Wagner, H., J. Chem. Phys. **72** , 2207 (1980)
- (58) Zaidman, N. M., Dzis'ko, V. A., Karnaukhov, A. P., Krasilenko, N. P., Koroleva, N. G. y Vishnyakova, G. P., Kinetika i Kataliz **9** , 863 (1968) (version inglesa pg. 709)
- (59) Karnaukhov, A. P., Kinetika i Kataliz **12** , 1520 (1971) (version inglesa pg. 1345)
- (60) Dautzenberg, F. M. y Wolters, H. B. M., J. Catal. **51** , 26 (1978)
- (61) den Otter, G. J. y Dautzenberg, F. M., J. Catal. **53** , 116 (1978)
- (62) Yao, H. C., Sieg, M. y Plummer, H. K., Jr., J. Catal. **59** , 365 (1979)
- (63) McHenry, K. W., Bertolacini, R. J., Brennan, H. M., Wilson, J. L.

- y Seelig, H. S., 2nd. International Congress on Catalysis, Paris, 1960, Vol. II, pg. 2295.
- (64) Johnson, M. F. L. y Keith, C. D., J. Phys. Chem. **67**, 200 (1963)
- (65) Kluksdahl, H. E. y Houston, R. J., J. Phys. Chem. **65**, 1469 (1961)
- (66) Ermakova, S. I. y Zaidman, N. M., Kinetika i Kataliz **10**, 1395 (1969) (version inglesa, pg. 1158)
- (67) Bowman, R. y Biloen, P., J. Catal. **48**, 209 (1977)
- (68) Kunimori, K., Ikeda, Y., Soma, M. y Uchijima, T., J. Catal. **79**, 185 (1983)
- (69) Ren-Yuan, T., Rong-An, W. y Li-Wu, L., Appl. Catal. **10**, 16 (1984)
- (70) Freel, J., J. Catal. **25**, 139 (1972)
- (71) Delmon, B. y Grange, P. (Ed.), Preprints, Lovaina La Nueva, Belgica, 1982.
- (72) Leclercq, G., Barbier, J., Betizeau, C., Maurel, R., Charcoset, H., Frety, R. y Tournayan, L., J. Catal. **47**, 379 (1977)
- (73) Leclercq, G. y Boudart, M., J. Catal. **71**, 127 (1981)
- (74) Hernández, J. O. y Choren, E. A., Thermochimica Acta **71**, 265 (1983)
- (75) Hernández, J. O., Choren, E., Arteaga, A. y Arteaga, G., 4as. Jornadas Científico técnicas de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela, 1983.
- (76) Cotton, F. y Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, Wiley, New York, 3d. Ed., 1972, pg. 1031.
- (77) C. R. C. Handbook of Chemistry and Physics, C. R. C. Press Inc. 56th. Ed. Cleveland, 1975, pg. D-74.
- (78) Kukushkin, Yu. H. y Bakhireva, S. I., Russ. J. Inorg. Chem. **21**, 1497 (1976)
- (79) Kukushkin, Yu. H., Kotelnikov, Y. P. y Spevak, V. M., Russ. J. Inorg. Chem. **22**, 1194 (1977)
- (80) Maatman, R. W., Ind. Eng. Chem. **51**, 913 (1959)
- (81) Santacesarea, E., Carrá, S. y Adami, I., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. **16**, 41 (1977)
- (82) Maatman, R. W., Mahaffi, P., Hoesktra, P. y Addink, C., J. Catal. **23**, 105 (1971)

- (83) Summers, J. C. y Ausen, S. A., J. Catal. **52** , 445 (1978)
- (84) Ayres, G. H. y Meyer, A. S., Anal. Chem. **23** , 299 (1955); Sandell, F. B. "Colorimetric Determination of Traces of Metals". Interscience, New York, 1959.
- (85) Lietz, G., Lieske, H., Spindler, H., Hanke, W. y Volter, J., J. Catal. **81** , 17 (1983)
- (86) Minachev, K. M. e Isakov, Y. I., en "Zeolite Chemistry and Catalysis." J. A. Rabo (Ed.) ACS Monograph 171, Am. Chem. Soc., Washington, 1976.
- (87) Tsuchiya, S., Amenomiya, Y. y Cvetanovic, R. J., J. Catal. **19** , 245 (1970)
- (88) Pliskin, W. A. y Eischens, R. P., Z. Phys. Chem. **24** , 11 (1960)
- (89) Toya, T., J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ. **10** , 236 (1962)
- (90) Tsuchiya, S., Amenomiya, Y. y Cvetanovic, R. J., J. Catal. **20** , 1 (1971)
- (91) Khoobiar, S., J. Phys. Chem. **68** , 411 (1964)
- (92) Gardés, G. E., Pajonk, G. M. y Teichner, I. J., J. Catal. **33** , 145 (1974); Bianchi, D., Gardés, G. E., Pajonk, G. M. y Teichner, S. J., J. Catal. **38** , 135 (1975); Lacroix, M., Pajonk, G. M. y Teichner, S. J., Bull. Soc. Chim. France **1**, 87 - 94 - 101 y 258 (1981)
- (93) Kramer, R. y André, M., J. Catal. **58** , 287 (1979)
- (94) Sinfelt, J. H. y Lucchesi, P. J., J. Am. Chem. Soc. **85** , 3365 (1963)
- (95) Sancier, K. M., J. Catal. **20** , 106 (1971)
- (96) Antonucci, P., Van Truong, N., Giordano, N. y Maggiore, R., J. Catal. **75** , 140 (1982)
- (97) Vannice, M. A. y Neikam, W., J. Catal. **23** , 401 (1971)
- (98) Schlatter, J. J. y Boudart, M., J. Catal. **24** , 482 (1972)
- (99) Bond, G. C., Spillover of Adsorbed Species. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1983 pg. 1.
- (100) Bassett, J. M., Theolier, A., Primet, M. y Prettie, M., Proc. Int. Congr. Cat. 5th. , Palm Beach, (1972), pg. 915, Paper 63.
- (101) Bassett, J. M., Dalmai-Imelik, G., Primet, M. y Mutin, R., J. Catal. **37** , 22 (1975)
- (102) Murakami, Y., en referencia (71), pg. N 2.7.
- (103) Boudart, M., Aldag, A. W., Ptak, L. D. y Benson, J. E., J. Catal. **11** ,

35 (1968)

- (104) Bond, G. C. y Sermon, P. A., Reac. Kinet. Catal. Lett. 1 , 3 (1974)
- (105) Hernandez, J. O. y Choren, E. A., Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia 6 , 58 (1983)
- (106) Sermon, P. A. y Bond, G. C., J. Chem. Soc., Faraday I 2 , 745 (1976)
- (107) Augustine, R. L. y Warner, R. W., J. Catal. 80 , 358 (1983)
- (108) Augustine, R. L., Kelly, K. P. y Warner, R. W., J. Chem. Soc., Faraday I 79 , 2639 (1983)
- (109) Bond, G. C., Trans. Faraday Soc. 52 , 1235 (1956)
- (110) Beeck, O., Rev. Modern Phys. 17 , 61 (1945)
- (111) Leclercq, G., Barbier, J. Betizeau, C., Maurel, R., Charcoset, H., Frety, R. y Tournayan, L., J. Catal. 47 , 389 (1977)
- (112) Soma, Y., J. Catal. 75 , 267 (1982)
- (113) Soma, Y., J. Catal. 59 , 239 (1979)
- (114) Arraez, M. y Lugo, H., Comunicacion personal
- (115) Parra, A. y Hernandez, J. O., Comunicacion personal
- (116) Somorjai, G. A. y Zaera, F., J. Am. Chem. Soc. , en prensa.
- (117) Nesmeyanov, A. N. y Nesmeyanov, N. A., "Fundamentals of Organic Chemistry" , MIR Publishers, Moscu 1977. Vol. 2, pg. 224.
- (118) Van Meerten, R. Z. y Coenen, J. W. E., J. Catal. 37 , 37 (1975)
- (119) Morales, A., Barbier, J. y Maurel, R., Acta Cient. Venez. 30 , 377 (1979)
- (120) Kubicka, H., J. Catal. 12 , 233 (1968)
- (121) Wells, P. B. y Bates, A. T., J. Chem. Soc. A. 3064 (1968)
- (122) Galkin, G. A., Kiselev, A. V. y Lugin, V. I., Trans. Faraday Soc. 60 , 431 (1964)
- (123) Erkelens, J. y Eggink-Du Burck, S., J. Catal. 15 , 62 (1969)
- (124) Sheppard, N. y Avery, N., Proc. Conf. Mol. Spectrosc. 4th. , 97 (1968)
- (125) Palazov, A., J. Catal. 30 , 13 (1973)

- (126) Martin, G. e Imelik, B., Surface Sci. **42** , 157 (1974)
- (127) Van Meerten, R. Z.; de Graaf, T. F., y Coenen, J. W. E., J. Catal. **46** , 1 (1977)
- (128) Selwood, P. W., "Adsorption and Collective Paramagnetism" , Academic Press, New York (1962)
- (129) Taylor, H. S. Proc. Royal Soc. A **108** , 105 (1925)
- (130) Martin, G. A. y Dalmon, J. A., J. Catal. **75** , 233 (1982)
- (131) Blanchard, G. y Charcosset, H., J. Catal. **66** , 465 (1980)
- (132) Betizeau, G. Leclercq, R. y Maurel, R., J. Catal. **45** , 179 (1976)
- (133) Krishnasamy, V. y Balasubramanian, K., J. Catal. **90** , 351 (1984)
- (134) Poltorak, O. M., Boronin, V. S. y Mitrofanova, A. N., Proc. Int. Congr. Catal. 4th. Moscú, 1968, **2** , 276 (1971)
- (135) Aben, P. C., Platteuw, J. C. y Syouthamer, B., Proc. Int. Congr. Catal. 4th. , Moscú, 1968, **1** , 393 (1971)
- (136) Dorling, E. y Moss, R., J. Catal. **5** , 111 (1966)
- (137) Morales, A., Barbier, J. y Maurel, R., Acta Cient. Venez. **30** , 377 (1979)
- (138) Aben, P. C., Vander Eijk, H. y Oelderik, J. M., Proc. Int. Congr. Catal. 5th. Palm Beach 1972, **1** , 717 (1973)
- (139) Coenen, J. W., Van Meerten, R. Z. C. y Rijnten, H. T., Proc. Int. Congr. Catal. 5th. Palm Beach 1972, **1** , 671 (1973)
- (140) Van Meerten, R. Z. C. y Coenen, J. W., J. Catal. **46** , 13 (1977)
- (141) Rooney, J., J. Catal. **2** , 53 (1963)
- (142) Volter, J., J. Catal. **3** , 297 (1964)
- (143) Volter, J., Hermann, M. y Heise, K., J. Catal. **12** , 307 (1968)
- (144) Greenwood, H. y Mc Weeny, R., Advan. Phys. Org. Chem. **4** , 73 (1966)
- (145) Badilla, J., J. Catal. **47** , 273 (1977)
- (146) Nakano, K., Fueda, Y., Uchino, T. y Kusunoki, K., J. Chem. Eng. Japan **15** , 397 (1982)
- (147) Van Meerten, R. Z. C., Morales, A., Barbier, J. y Maurel, R., J. Catal. **58** , 43 (1979)

- (148) Van Meerten, R. Z. C., Verhaak, A. C. M. y Coenen, J. W. E., J. Catal. 44 , 217 (1976)
- (149) Renouprez, A. J. y Clugnet, G., J. Catal. 74 , 296 (1986)
- (150) Haaland, D. M., Surface Sci. 111 , 555 (1981)
- (151) Primet, M., Bassett, J., Mathieu, M. y Prettre, M., J. Catal. 28 , 368 (1973)
- (152) Brunauer, S., Emmett, P. H. y Teller, E. J., J. Am. Chem. Soc. 60 , 309 (1938)
- (153) Cranston, R. W. e Inkley, F. A., "Advances in Catalysis" , Academic Press, 1957. Vol. 9, pg. 153
- (154) Streitwieser, Jr., A., Jagow, R. H., Fahey, R. C. y Suzuki, S., J. Am. Chem. Soc. 80 , 2326 (1958)
- (155) Bigeleisen, J. y Wolfsberg, M., Advances in Chem. Phys. 1 , 15 (1958)
- (156) Choren, E., Sturzenegger, U. y Dides, M., Segundo Seminario Latinoamericano de Química , Santiago, Chile, 1968.
- (157) Smith, H. A., "Catalysis" , P. H. Emmett (Ed.), New York, 1957, Vol. V pagina 179